

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

О. Л. Смірнова, С. А. Лещенко

РЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВИРОБНИЦТВА

Навчальний посібник
з курсу «Ресурсозберігаючі електрохімічні виробництва»
для студентів спеціальності «Хімічні технології та інженерія»

Рекомендовано Вченою радою НТУ «ХПІ»



УДК 544.6 : 556 (075)
С50

Рецензенти:

Ф. Ф. Чешко, доктор технічних наук, старший науковий співробітник,
Вчений секретар Державного підприємства
«Український державний науково-дослідний інститут (УХІН)»;
І. А. Токарева, к.т.н., доцент кафедри фундаментальних дисциплін
та радіотехніки Харківського національного університету
Повітряних Сил ім. І. Кожедуба

Рекомендовано Вченою радою НТУ «ХП»
як навчальний посібник для студентів спеціальності
«Хімічні технології та інженерія», протокол № 6 від 06.07.2018 р.

Смірнова О. Л.

С50 Ресурсозберігаючі електрохімічні виробництва : навчальний посібник /
О. Л. Смірнова, С. А. Лещенко. – Харків : Видавництво Іванченка І. С.,
2019. – 120 с.

ISBN 978-617-7675-47-0.

У посібнику надано екологічні характеристики компонентів технологічних розчинів, викладено методику оцінювання екологічної небезпеки хімічних речовин і розчинів електролітів. Описано системи промивок, раціональні способи промивання та нормування водоспоживання на виробництві. Систематизовано методи очищення стічних вод від компонентів технологічних розчинів. Показано принципові схеми очищення стічних вод та способи регенерації відпрацьованих технологічних розчинів і електролітів. Визначено основні напрямки удосконалення сучасних ресурсозберігаючих електрохімічних виробництв.

Призначено для студентів спеціальності «Хімічні технології та інженерія», аспірантів, викладачів та спеціалістів.

Іл. 23. Табл. 15. Бібліогр. 20 назв.

УДК 544.6 : 556 (075)

ISBN 978-617-7675-47-0

© О. Л. Смірнова, С. А. Лещенко, 2019.
© НТУ «ХП», 2019.

ЗМІСТ

ВСТУП. СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ РЕСУРСОЗБЕРЕЖЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ В УКРАЇНІ	5
1. ВИДИ ХІМІЧНИХ ЗАБРУДНЕНЬ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА. ВИЗНАЧЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ НЕБЕЗПЕКИ ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН	7
1.1. Вплив хімічних речовин на навколишнє середовище.....	7
1.2. Природа забруднювачів атмосфери	10
1.3. Види та наслідки забруднення гідросфери.....	13
1.4. Шляхи промислового забруднення літосфери.....	15
1.5. Оцінка екологічної небезпеки електрохімічного виробництва.....	17
Контрольні питання до розділу 1.....	21
2. РАЦІОНАЛЬНЕ ВОДОСПОЖИВАННЯ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВАХ.....	22
2.1. Вимоги до якості води. Контроль кількості та якості води	22
2.2. Системи промислового водопостачання та водовідведення	25
2.3. Характеристика систем промивки.....	28
2.4. Вимоги до якості промивки	30
2.5. Розрахунок витрати води на промивку	32
Контрольні питання до розділу 2.....	35
3. МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД	36
3.1. Склад і обсяг стічних вод електрохімічних виробництв	36
3.2. Реагентні методи. Загальна характеристика методів	39
3.2.1. Реагентне очищення стічних вод від іонів важких металів.....	39
3.2.2. Реагентне очищення стічних вод від ціанідів	46
3.2.3. Реагентне очищення стічних вод від шестивалентного хрому	53
3.3. Електрокоагуляційний метод.....	57
3.4. Гальванокоагуляційний метод.....	62
3.5. Іонообмінне очищення	66

3.6. Метод електрофлотації.....	72
3.7. Метод електродіалізу.....	78
3.8. Метод зворотного осмосу та ультрафільтрації.....	82
3.9. Метод електролізу.....	87
3.10. Адсорбційний метод.....	90
3.11. Метод рідинної екстракції	93
3.12. Метод дозованого випарювання.....	97
3.13. Біохімічне очищення	99
3.13.1. Аеробний метод	100
3.13.2. Анаеробний метод	102
3.13.3. Оброблення осадів стічних вод	104
Контрольні питання до розділу 3.....	105
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	107
ГЛОСАРІЙ	109
ДОДАТКИ	114
Додаток 1. Гранично допустимі концентрації (ГДК) деяких шкідливих речовин в атмосферному повітрі населених пунктів	114
Додаток 2. Допустимі величини показників якості стічних вод і води водойм	116

ВСТУП. СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ РЕСУРСОЗБЕРЕЖЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ В УКРАЇНІ

Прогресуюче погіршення природного середовища в значній мірі обумовлено впливом викиду величезної кількості шкідливих речовин промисловістю, транспортом і об'єктами енергетики. Особливе місце в цьому плані, на жаль, займає електрохімічне виробництво.

Сучасний стан електрохімічних виробництв в Україні значно відстає від вимог часу, як за технологічними задачами, що вирішуються, так і за питаннями охорони навколишнього середовища, які в даний час взагалі не враховуються у виробничому процесі. При виборі електролітів і розчинів, а також при проведенні процесів, як правило, екологічні наслідки не беруться до уваги. Діючі в країні електрохімічні виробництва побудовані за відхідною схемою і вирішують тільки завдання отримання продукції, практично не охоплюючи процеси переробки і утилізації виробничих відходів та захисту навколишнього середовища.

Електрохімічне виробництво характеризується високою матеріалоємністю та енергоємністю. З одного боку, воно є найбільшим споживачем води, хімічних реактивів, кольорових матеріалів і електроенергії. Наприклад, витрата води на одиницю продукції становить від 0,01 до 4 м³, а для окремих підприємств становить від 1 тис. до 1 млн. м³ на рік. З іншого боку, електрохімічне виробництво – найбільший виробник рідких і твердих токсичних відходів, що містять розчини кислот і лугів, гідроксиди та солі важких металів.

У даний час 75 % водойм і річок забруднено відходами електрохімічного виробництва, що являють серйозну екологічну небезпеку для навколишнього середовища. У регіонах із розвиненим електрохімічним виробництвом концентрація іонів важких металів у воді та ґрунті перевищує гранично допустимі концентрації (ГДК) у десятки разів. В основному, діючі виробництва практично мають одну технологічну схему – це підготовка виробів, основний технологічний процес і промивка. Отримані при цьому стоки скидаються на очисні споруди.

ди (там, де вони є), і змішуються, що робить практично неможливою їх подальшу утилізацію.

Необхідно відзначити, що нині діючі очисні споруди фактично не є перешкодою для забруднення навколишнього середовища, оскільки лише несуттєво знижують токсичність відходів і не виключають викидів у навколишнє середовище. Більшість із них працює з великим перевантаженням, багато з них існують формально для звітності, а виробничі стоки скидають, минаючи очисні споруди. Все це в масштабах країни веде до безповоротних втрат десятків тисяч тонн кислот, лугів, кольорових металів та ін. і, як наслідок, до масового забруднення довкілля.

Необхідно відзначити, що вирішення екологічних проблем вимагає серйозних витрат на проведення наукових досліджень, розробку ефективних технологій, на принципову зміну ідеології та підходів при проектуванні, будівництві та експлуатації виробництв. У першу чергу, це стосується безвідходності й матеріалоемності. Проектні рішення повинні ґрунтуватися не на застарілих концепціях і технологіях, а враховувати останні досягнення науки і техніки, головним в яких є єдність технологічного процесу із забезпеченням усіх питань, пов'язаних із технологією та охороною навколишнього середовища в єдиному технологічному циклі. Неприпустимо, коли окремо вирішуються питання технології та екології.

Таким чином, відчутні результати в забезпеченні екологічної ефективності електрохімічного виробництва можуть бути отримані тільки при принципово новому підході та новій концепції розвитку сучасного виробництва: єдності технологічного циклу – від отримання продукції до утилізації стоків і відходів. Тільки така концепція зможе забезпечити електрохімічному виробництву високу економічну, екологічну і технологічну ефективність відповідно до вимог, що ставляться до виробництв у XXI столітті.

1. ВИДИ ХІМІЧНИХ ЗАБРУДНЕНЬ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА. ВИЗНАЧЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ НЕБЕЗПЕКИ ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН

1.1. Вплив хімічних речовин на навколишнє середовище

Багато хімічних речовин досить шкідливо впливають на екосистему повітря – водойма – ґрунт – рослина – тваринний світ – людина. Шкідливий вплив цих речовин має таку кваліфікацію: *алергенний*; *токсичний* (отруйний); *канцерогенний* (здатність викликати злоякісні новоутворення); *мутагенний* (здатність викликати зміни спадковості); *тератогенний* (здатність викликати потворність у потомства).

У великих містах і промислових центрах шкідливі речовини надають спільну, або так звану комбіновану дію на організм людини, теплокровних тварин, на флору і фауну водойм, на мікрофлору очисних споруд каналізації. Це може бути: 1) синергізм або потенціювання, коли ефект дії є більшим, ніж просте підсумовування; 2) антагонізм, коли дія кількох отруйних речовин є меншою, ніж підсумована; 3) адитивне або просте підсумовування. Нерідко спостерігаються відхилення від цієї схеми.

Фізико-хімічні властивості води (температура, вміст кисню, жорсткість і рН) впливають на токсичність багатьох неорганічних речовин. Із підвищенням температури води збільшується обмін речовин водних організмів, і вони отримують більше отрути. У водоймах із малою жорсткістю води отруйна дія металів, як правило, буде більша, хоча бувають і винятки з цієї закономірності. Тому зниження жорсткості водопровідної води може підвищити токсичність металів, які в ній містяться.

Звичайно, ступінь забруднення навколишнього середовища залежить від профілю промислового підприємства. Вважають, що найбільш негативний вплив на природу чинить хімічна промисловість. Однак, основне забруднення, наприклад атмосфери, створюють п'ять галузей промисловості: теплоенергети-

ка, чорна і кольорова металургія, нафтодобування і нафтохімія, виробництво будматеріалів. Класифікацію видів забруднень навколишнього середовища подано в табл. 1.1.

Таблиця 1.1 – Класифікація видів забруднень навколишнього середовища

Забруднення	Визначення
1. Механічне	Забруднення середовища агентами, що чинять лише механічну дію без фізико-хімічних наслідків (наприклад: сміття).
2. Хімічне	Зміна хімічних властивостей середовища, які чинять негативний вплив на екосистеми і технологічне обладнання.
3. Фізичне	Зміна фізичних параметрів середовища: температурно-енергетичних (теплових і термальних), хвильових (світлових, шумових, електромагнітних), радіаційних (в т.ч. радіоактивних).
3.1. Теплове (термальне)	Підвищення температури середовища у зв'язку з промисловими викидами нагрітого повітря, відхідних газів і води. Може виникати і як вторинний результат зміни хімічного складу середовища.
3.2. Світлове	Порушення природного освітлення місцевості в результаті дії штучних джерел світла. Може призводити до аномалій у житті рослин і тварин.
3.3. Шумове	Збільшення інтенсивності шуму вище природного рівня. Призводить до підвищеної втомлюваності, зниження розумової активності і втрати слуху.
3.4. Електромагнітне	Зміна електромагнітних властивостей середовища (від ліній електропередач, радіо, телебачення, роботи деяких промислових установок), призводить до глобальних і місцевих географічних аномалій і зміни в тонких біологічних структурах.
3.5. Радіаційне	Підвищення природного рівню радіоактивних речовин.
4. Біологічне	Проникнення в екосистеми і технологічне обладнання видів рослин і тварин, що не є властивими даним співтовариствам і обладнанню.
4.1. Біотичне	Розповсюдження певних, як правило, небажаних біогенних речовин на території, де вони раніше не спостерігались.
4.2. Мікробіологічне	Виникнення незвичайно великої кількості мікроорганізмів, що пов'язане з їх масовим розмноженням на антропогенних субстратах або у середовищах, які були змінені в ході господарської діяльності людини. Придбання раніше нешкідливою формою мікроорганізмів патогенних властивостей або властивості пригнічувати інші організми.

Взаємовідносини у системі «промислове підприємство – навколишнє середовище» відбуваються наступним чином. Підприємство забирає з навколишнього середовища природні ресурси, перероблює їх і виготовляє необхідний суспільству кінцевий продукт. У навколишнє середовище при цьому потрапляють продукти технологічної переробки – різного виду відходи.

Класифікація промислових відходів, що утворюються в результаті виробничої діяльності людини, необхідна як засіб встановлення певних зв'язків між ними з метою визначення оптимальних шляхів використання або знешкодження відходів. Класифікація відходів можлива за різними показниками, але найголовнішим із них є ступінь небезпеки для людського здоров'я. Шкідливими відходами, наприклад, вважаються інфекційні, токсичні та радіоактивні. Їх збір і ліквідація регламентуються спеціальними санітарними правилами. Всі промислові відходи поділяють на чотири класи небезпеки (табл. 1.2).

Таблиця 1.2 – Класифікація промислових відходів згідно їх небезпеки для здоров'я людини

Клас безпеки	Характеристика відходів
Перший (I)	Надзвичайно небезпечні (наявність у відходах ртуті, хромовокислого калію, трихлористої сурми, бензапірену, оксиду миш'яку та ін.).
Другий (II)	Небезпечні (наявність у відходах хлориду міді, хлориду нікелю, трихлористої сурми, азотнокислого свинцю та ін.).
Третій (III)	Помірно небезпечні (наявність у відходах сульфату міді, оксалату міді, хлориду нікелю, оксиду свинцю, чотирихлористого вуглецю та ін.).
Четвертий (IV)	Малонебезпечні (наявність у відходах сульфату марганцю, фосфатів, сульфату цинку, хлориду цинку та ін.).

Приналежність до класу небезпеки інших за хімічним складом відходів можна визначити розрахунковим методом згідно гранично допустимих концентрацій (ГДК) для цих хімічних речовин, користуючись математичними формулами, довідковою літературою (фізико-хімічні константи, їх токсичність і гігієнічні нормативи для хімічних речовин у ґрунті).

1.2. Природа забруднювачів атмосфери

Забруднення повітря може бути природним або виникати внаслідок діяльності людини. Природне забруднення обумовлено ерозією ґрунтів, виверженням вулканів, виходом на поверхню підземних газів, тощо. Забруднення атмосфери внаслідок діяльності людини виникає або при спалюванні вуглеводневих речовин – вугілля і продуктів його переробки, нафти і деревини, або як відходи виробництва хімічних речовин і цементу, металургійної та гірничодобувної промисловості, а також при спалюванні побутових відходів. Таким чином, кожне промислове підприємство чинить певну дію на навколишнє середовище. В атмосферу переважно надходять газоподібні речовини, які можна розглядати як продукти обміну між виробництвом і повітряним басейном. Більшою чи меншою мірою такий обмін характерний для будь-якого промислового підприємства.

Найбільш важливими компонентами з кількісної точки зору є газоподібні продукти згоряння CO , CO_2 , SO_2 , SO_3 , пиловидна летка зола, яка складається переважно з неорганічних речовин, та незгорілий вуглець.

Нарівні з газоподібним забрудненням велику проблему при очищенні газів і охороні повітряного басейну створюють дрібні частинки твердих речовин та краплини туману. Дими, які утворюються при виробництві та рафінуванні низькоплавких металів, таких як свинець, миш'як, берилій, кадмій і цинк, надзвичайно отруйні, тому їх очищення необхідно проводити особливо старанно. Вміст кислотних туманів, наприклад, що утворюються при виробництві сульфатної чи фосфорної кислоти, дуже часто обмежується законодавством. Звичайно в таких цехах встановлюють ефективне газоочисне обладнання.

Тверді частинки і рідкі краплини мають різні назви: зола, пил, дим, туман, кіптява, аерозоль, смог. У табл. 1.3 подано класифікацію атмосферних забруднювачів та їх розподіл за різними категоріями залежно від приблизних розмірів, основних методів визначення розмірів і візуального ефекту наявних частинок.

Таблиця 1.3 – Класифікація атмосферних забруднювачів за розмірами частинок

Атмосферні забруднювачі	Розміри
Зола	Великі частинки, розміром понад 75 мкм.
Пил	Частинки розміром менше 75 мкм і понад 1 мкм.
Туман	Рідкі частинки, звичайно менше 10 мкм.
Дим	Тверді частинки, звичайно менше 1 мкм.
Імла (фог)	Тумани деколи називають фогом (імлою), якщо вони досить густі та сильно погіршують видимість.
Кіптява	Летка зола, продукти неповного згорання у рідкому або твердому стані.
Смог	Смог (англ. smoke – дим і fog – імла) – їдкий туман у приземному шарі повітря, який складається з дуже дрібних крапель кислот та інших речовин.
Сажа	Злиплі частинки вугілля, які утворюються при неповному згорянні.
Аерозолі	Будь-які суспензії в повітрі (раніше таку назву мали дрібнодисперсні суспензії, відносно стабільні в повітрі).

Якщо гази призначені для використання в хімічних процесах, із них повинні бути видалені будь-які компоненти – газоподібні чи пиловидні, якщо вони перешкоджають здійсненню даного процесу. Ступінь необхідного очищення газів визначається верхнім порогом концентрації, що є допустимою для даного процесу.

Вихідні гази, які утворюються при згорянні палива в хімічних, металургійних та інших процесах, звичайно викидаються в атмосферу. Вони можуть вміщувати небезпечні, шкідливі речовини, такі як оксид арсену чи радіоактивні домішки; вони можуть бути неприємними, наприклад, клуби диму. Граничні значення величини викидів визначають, виходячи з трьох основних міркувань:

- ✓ концентрація, яка загрожує рослинному чи тваринному світові;
- ✓ законодавчі обмеження, визначені державою чи місцевою владою;
- ✓ зменшення забруднень повітряного басейну, необхідне для забезпечення безпечної життєдіяльності людей.

Ці міркування взаємозалежні. Так, законодавчими обмеженнями встановлені концентрації викидів у атмосферу, які наносять шкоду тваринному чи рослинному світові.

Концентрація – маса (мг) хімічної речовини в одиниці об'єму (м^3) повітря при нормальних умовах – є основною фізичною характеристикою домішок атмосфери. Концентрація домішок визначає фізичний, хімічний та інші види впливу речовини на людину і навколишнє середовище, служить основним параметром при нормуванні вмісту домішок в атмосфері.

Гранично допустима концентрація (ГДК) – це максимальна концентрація домішок в атмосфері, віднесена до певного часу осереднення, яка при періодичній дії чи протягом всього життя людини не чинить ані на неї, ані на навколишнє середовище в цілому шкідливої дії (включаючи віддалені наслідки).

Якщо речовина чинить на природу шкідливу дію в менших концентраціях, ніж на організм людини, то при нормуванні виходять із порогу дії цієї речовини на природу.

Гранично допустимі концентрації забруднюючих речовин в атмосферному повітрі населених пунктів регламентовані Державними санітарними правилами охорони атмосферного повітря населених місць (від забруднення хімічними та біологічними речовинами) (ДСП-201-97), згідно з якими встановлені: клас небезпеки речовини, допустимі максимальна разова і середньодобова концентрації домішок. ГДК деяких забруднюючих речовин в атмосферному повітрі населених пунктів подано в Додатку 1.

Максимальна разова ГДК_{макс} – основна характеристика небезпеки шкідливої речовини. Вона встановлюється для попередження рефлекторних реакцій у людини (відчуття запаху, світлової чутливості, зміни біоелектричної активності головного мозку тощо) при короткочасній дії атмосферних домішок.

Середньодобова ГДК_{с.д.} встановлена для попередження загального токсичного, канцерогенного, мутагенного та іншого впливу речовини на організм людини.

1.3. Види та наслідки забруднення гідросфери

Забруднення води відбувається внаслідок надходження у водойми зі стічними водами різних шкідливих домішок неорганічної (кислоти, мінеральні солі, луги, тощо) й органічної природи (нафта й нафтопродукти, органічні сполуки, поверхнево-активні речовини, миючі засоби, пестициди, тощо). Більшість із них є отруйними для мешканців водойм.

Кількість хімічних забруднювачів води постійно зростає і досягає зараз близько 1000 різновидів. Шкідлива дія багатьох із них має пролонгований вплив, тобто їхня дія виявляється в наступних поколіннях живих істот і полягає в появі шкідливих мутацій, генетичних розладах, тощо. Крім хімічного забруднення відбувається ще і фізичне забруднення води, пов'язане зі зміною її фізичних властивостей – прозорості, вмісту суспензій та інших нерозчинних домішок, радіоактивних речовин і температури.

Теплове забруднення водойм є особливим видом забруднення гідросфери. Воно спричинене спуском у водойми теплих вод від різних промислових установок. Величезна кількість тепла, що надходить із нагрітими водами в річки й озера, істотно змінює їх термічний і біологічний режим.

Неочищені або недостатньо очищені стічні води, потрапляючи в природні водойми, мають здатність до самоочищення. Самоочищення відбувається внаслідок розведення стічних вод, випадання в осад твердих забруднювачів, хімічних й інших природних процесів, що призводять до видалення з водойми забруднювачів і сприяють поверненню води до її первісного стану. Проте здатність водойм до самоочищення має свої межі. Гідросфера України сьогодні вже неспроможна до самоочищення, саморегулювання й самовідновлення – вона дедалі активніше деградує. Нині річки, озера та інші водойми самотужки вже не можуть подолати дедалі зростаюче антропогенне навантаження. Тому суспільство повинно вдатися до заходів для очищення забруднених вод і повернення джерел водопостачання до стану, придатного для подальшого їх використання.

Стічні води – це води, які внаслідок використання їх на побутові або виробничі потреби суттєво погіршили свої первинні властивості, стали непридатними для використання, а також негативно впливають на гідросферу.

До них також належать води, які стікають із територій населених місць, промислових підприємств і сільськогосподарських полів унаслідок випадання атмосферних опадів.

Характеристику домішок, присутніх у стічних водах, та їх класифікацію подано в табл. 1.4.

Таблиця 1.4 – Класифікація домішок за їх фазово-дисперсним станом

Група	Розмір частинок, мкм	Характеристика
Гетерогенні системи		
I – зависі	10^{-1}	Суспензії та емульсії, що обумовлюють мутність води, а також мікроорганізми і планктон
II – колоїдні розчини	$10^{-1} - 10^{-2}$	Золі та розчини високомолекулярних сполук, що обумовлюють здібність до окиснення, а також кольоровість води
Гомогенні системи		
III – молекулярні розчини	$10^{-2} - 10^{-3}$	Гази, розчинні у воді, органічні речовини, що надають їй запахи та присмаки
IV – іонні розчини	10^{-3}	Солі, луги, кислоти, що обумовлюють мінералізованість, жорсткість, лужність або кислотність води

В залежності від походження, виду та якісної характеристики домішок стічні води можна розділити на три основні категорії: *побутові* (господарсько-фекальні), *виробничі* (промислові) і *дощові* (атмосферні).

До побутових вод належать води від кухонь, туалетних кімнат, душових, бань, пралень, їдалень, лікарень, а також господарські води, які використані при митті приміщень. Вони надходять як від побутових і громадських будівель, так і від побутових приміщень промислових підприємств.

До *виробничих* стічних вод відносяться води, використані в технологічному процесі, вони не відповідають вимогам, які ставляться цим процесом до їх якості, а тому підлягають виведенню з території підприємства.

Атмосферні води створюються внаслідок випадання атмосферних опадів. Їх підрозділяють на дощові і талі, які виникають при таненні льоду і снігу. Характерна особливість дощового стоку – його епізодичність і різка нерівномірність.

Від промислових підприємств відводяться стічні води всіх трьох категорій. Режим відведення стічних вод у зовнішню каналізаційну систему та їхня кількість залежить від багатьох умов: потужності підприємства, числа робочих змін, виду сировини, технології виробництва, числа промислових установок і апаратів, а також режиму їх роботи, питомої витрати води на одиницю продукції та інше.

Електрохімічне виробництво є одним із найбільш небезпечних джерел забруднення навколишнього середовища, головним чином, поверхневих і підземних водойм, зважаючи на утворення великої кількості стічних вод, що містять шкідливі домішки важких металів, неорганічних кислот і лугів, поверхнево-активних речовин та інших високотоксичних сполук.

1.4. Шляхи промислового забруднення літосфери

Осади стічних вод являють велику загрозу для навколишнього середовища і людини, оскільки вони містять шкідливі речовини, які у десятки і сотні разів більш токсичні, ніж стічні води. Осади виділяються в результаті очищення побутових, сільськогосподарських і промислових стічних вод. До осадів відносяться всі домішки (нерозчинні і розчинні), затримані після очищення. Осади побутових стічних вод у порівнянні з виробничими за складом більш однорідні.

Усі домішки в осадах стічних вод поділяються на органічні і мінеральні. Основним хімічним елементом органічних речовин є вуглець; вони містять також фосфор, сірку, водень. У деяких домішках міститься багато бактеріальних

включень (бактерії, дріжджові і цвілеві гриби) і планктон. Мінеральні домішки містять у собі частинки ґрунту, шлаків, руди, металів, масла та інших речовин. У нерозчинених домішках побутових стічних вод органічні речовини становлять 75–80 %, а мінеральні – 20–25 %.

Осади стічних вод являють собою домішки у твердій фазі, виділені з води в результаті механічного, біологічного і фізико-хімічного очищення або комбінації цих методів очищення стоків. Залежно від способу очищення, а також від фазово-дисперсного стану домішок розрізняють осади первинні і вторинні.

До первинних осадів відносяться грубодисперсні домішки I групи, які перебувають у твердій фазі і виділені з води методами механічного очищення (седиментація, фільтрація, флотація, осадження у відцентровому полі). Розмір частинок цих домішок більше 10^{-5} см.

До вторинних осадів відносяться домішки II, III і IV груп, що перебувають у вигляді колоїдів, молекул, іонів, які можуть бути переведені у тверду фазу і вилучені зі стічної води лише в результаті біологічного і фізико-хімічного очищення. Розмір цих домішок 10^{-5} – 10^{-7} см. Вторинні осади поділяються на домішки колоїдної і молекулярної дисперсності II і III груп, виділені з води у тверду фазу в результаті біологічного очищення, – це активний мул, біоплівка (розміри частинок домішок 10^{-5} – 10^{-6} см) і домішки молекулярної та іонної дисперсності III і IV груп, виділені з води у тверду фазу в результаті фізико-хімічного очищення, – шлами (розміри часток цих домішок 10^{-6} – 10^{-7} см).

Таким чином, до основних видів осадів стічних вод відносяться первинні осади, активний мул (біоплівка) і шлами. Усі вони об'єднані загальним терміном «осади».

Шлам електрохімічного виробництва утворюється при переробці рідких відходів: стічних і промивних вод, відпрацьованих технологічних розчинів і електролітів, а також концентратів, що утворюються при використанні деяких методів очищення стічних вод і повітря. Шлам, що утворюється в результаті реагентного очищення, являє собою суміш важкорозчинних гідроксидів, карбо-

натів, зрідка сульфідів важких кольорових металів, сполуки кальцію і магнію, а також сполуки заліза.

Будівництво спеціальних полігонів для «захоронення» відходів очищення стічних вод вимагає значних капіталовкладень і земельної площі. Прийнятних способів вилучення окремих важких кольорових металів із сумішей їх гідроксидів, що утворюються безпосередньо в процесах реагентного очищення стічних вод електрохімічних виробництв, поки ще не знайдено.

Розроблені до цього часу технології вилучення важких металів ґрунтуються на кислотному або аміачному розкладанні шламу з подальшим його концентруванням і виділенням металів. Недоліками цих методів є високі капітальні та енергетичні витрати, технічна складність при здійсненні технологічних процесів, велика витрата реагентів, а також трудомісткість численних операцій.

1.5. Оцінка екологічної небезпеки електрохімічного виробництва

Екологічна небезпека електрохімічного виробництва визначається, головним чином, шкідливим впливом стічних вод, що містять компоненти технологічних розчинів, на поверхневі водойми. Найбільш уразливими є водойми рибогосподарського призначення. Для оцінки ступеню впливу стічних вод на навколишнє середовище введено поняття «*екологічний критерій*» (ЕК), який визначається як відношення кінцевої концентрації компонента розчину у воді, що скидається або очищується), до його ГДК у воді рибогосподарських водойм:

$$ЕК = C_{\text{кін}} / \text{ГДК} \quad (1.1)$$

Концентрація компонентів у воді, що скидається в водойми, $C_{\text{кін}}$ залежить від ефективності роботи очисних споруд, яка визначається *ступенем очищення* (α) стічних вод від того чи іншого компонента розчину і залежить від концентрації компонентів у стічній воді, яка подається на очистку:

$$\alpha = (C_{\text{ст}} - C_{\text{кін}}) / C_{\text{ст}}, \quad (1.2)$$

де $C_{\text{ст}}$ – концентрація компонента в стічній воді, що подається на очистку, г/л;
 $C_{\text{кін}}$ – концентрація компонента в очищеній воді, г/л.

Концентрація компонента технологічного розчину в стічній воді, що подається на очистку ($C_{\text{ст}}$), в свою чергу залежить від витрати води (Q , л/год) на промивні операції по усьому цеху і швидкості винесення технологічного розчину (q , л/год) деталями з технологічної ванни і визначається кратністю розбавлення (q/Q):

$$q/Q = C_{\text{ст}} / C_{0\text{max}}, \quad C_{\text{ст}} = C_{0\text{max}} \cdot q/Q, \quad (1.3)$$

де $C_{0\text{max}}$ – максимальна концентрація компонента в технологічному розчині, г/л.

Перетворивши рівняння (1.2) і підставивши в нього рівняння (1.3), отримуємо:

$$C_{\text{кін}} = C_{\text{ст}} \cdot (1 - \alpha) = C_{0\text{max}} \cdot (1 - \alpha) \cdot q/Q \quad (1.4)$$

Підставивши (1.4) у рівняння (1.1), отримуємо:

$$\text{ЕК} = (C_{0\text{max}} / \text{ГДК}) \cdot (q/Q) \cdot (1 - \alpha) \quad (1.5)$$

Таким чином, екологічний критерій прямо пропорційно залежить від концентрації компонента в технологічному розчині, кратності розбавлення промивними водами розчину, що виноситься з ванни, і зворотно пропорційно залежить від ступеню очистки стічних вод. Чим більшим є розрахований екологічний критерій, тим більшу екологічну небезпеку являє той чи інший технологічний розчин.

Слід відмітити, що кратність перевищення максимальної концентрації компонента в технологічному розчині ($C_{0\text{max}}$) над його ГДК у воді рибогоспо-

дарських водойм ($C_{0\max}/\Gamma\text{ДК}$) визначає ступінь екологічної небезпеки (ЕН) компонента розчину:

$$\text{ЕН} = C_{0\max} / \Gamma\text{ДК} \quad (1.6)$$

ЕН характеризує потенційну небезпеку компонентів технологічних розчинів. У Додатку 2 представлені значення $\Gamma\text{ДК}$ хімічних речовин для води водойм рибогосподарського призначення.

Екологічну небезпеку розчинів і електролітів визначають підсумовуванням значень ступенів екологічної небезпеки кожного компонента з усіх компонентів, що містяться в розчині:

$$\text{ЕК} = \sum [(C_{0\max}/\Gamma\text{ДК}) \cdot (q/Q) \cdot (1-\alpha)] \quad (1.7)$$

Отримана залежність дозволяє проводити порівняння різних технологій та обирати такі розчини, електроліти, способи промивки, а також засоби і методи очищення, які дозволяють зменшити шкідливий вплив електрохімічного виробництва на навколишнє середовище.

Таким чином, зменшення негативного впливу електрохімічного виробництва на навколишнє середовище досягається підвищенням ефективності очищення стічних вод, раціоналізацією водоспоживання і, в першу чергу, зниженням екологічної небезпеки застосовуваних розчинів і електролітів.

Зниження екологічної небезпеки технологічних розчинів досягається двома шляхами: або заміною токсичних компонентів на менш токсичні, або зменшенням концентрації токсичних компонентів. При цьому необхідно враховувати умову виконання вимог по досягненню необхідної якості одержуваної продукції.

Слід зазначити, що, зменшуючи шкідливий вплив стічних вод гальванічного виробництва на природні водойми, системи очищення стоків, у свою чергу в тій чи іншій мірі, призводять до появи іншого фактора, який надає шкідливий

вплив на навколишнє середовище, – відходи очисних споруд. Тому екологічний критерій електрохімічного виробництва слід доповнювати коефіцієнтами утилізації та надійності захоронення. В цьому випадку екологічний критерій приймає наступний вигляд:

$$EK = \sum [(C_{0\max} / \Gamma DK_{\text{вода}}) \cdot (q/Q) \cdot (1-\alpha)] + \\ + \sum [(C_{0\max} / \Gamma DK_{\text{грунт}}) \cdot (q/M) \cdot \alpha \cdot (1-\eta) \cdot (1-\beta)], \quad (1.8)$$

де $\Gamma DK_{\text{вода}}$ – гранично допустима концентрація i -го компонента розчину в воді рибогосподарських водойм, г/л; $\Gamma DK_{\text{грунт}}$ – гранично допустима концентрація i -го компонента розчину в ґрунті, г/кг; M – швидкість утворення відходів на очисних спорудах, кг/год.; η – коефіцієнт утилізації відходів (відносна частина, яку складають утилізовані відходи в загальному об’ємі відходів); β – коефіцієнт надійності захоронення.

Перший доданок визначає екологічну небезпеку стічних вод, що скидаються після очисних споруд в міську каналізацію, тобто екологічну небезпеку компонентів технологічних розчинів, які залишилися в стоках. Другий доданок визначає екологічну небезпеку шламів, елюатів, кубових залишків, екстрактів, тощо, що утворюються при очищенні стоків, тобто екологічну небезпеку компонентів технологічних розчинів, які були виділені зі стоків та не були утилізовані, а були спрямовані на захоронення.

З формули (1.8) видно, що навіть при стовідсотковому очищенні стічних вод ($\alpha = 1$) екологічний критерій не дорівнює нулю, тобто не досягається повна екологічна безпека виробництва. Тому в цьому випадку екологічну небезпеку електрохімічного виробництва буде визначати ступінь ефективності технологій утилізації та захоронення відходів.

Контрольні питання до розділу 1

1. Основні джерела, види і масштаби забруднення навколишнього середовища природного і антропогенного походження.
2. Сучасні проблеми взаємовідносин суспільства і природи. Основні негативні наслідки антропогенного впливу на природне середовище.
3. Екологічна небезпека електрохімічного виробництва. Рівень екологічного впливу електрохімічних виробництв на навколишнє середовище.
4. Хімічне забруднення природного середовища. Класифікація забруднень. Властивості забруднювачів. Визначення ступеню небезпеки.
5. Охарактеризуйте природу забруднювачів атмосфери електрохімічними виробництвами.
6. Дайте визначення видів гранично допустимих концентрацій шкідливих речовин в атмосферному повітрі. Поясніть суть гранично допустимих та тимчасово погоджених викидів шкідливих речовин.
7. Розкрийте суть основних способів очищення газів. Поясніть важливість визначення ступеню очищення газів.
8. Обґрунтуйте необхідність і важливість екологічного нормування якості атмосферного повітря. Визначте шляхи зменшення забруднення атмосфери електрохімічними підприємствами.
9. Забруднення гідросфери. Визначте шляхи зменшення забруднення гідросфери електрохімічними підприємствами.
10. Механізм самоочищення природних вод. Що означає поняття «ГДК»?
11. Поясніть суть термінів «екологічна небезпека», «екологічний критерій» та «ступень очищення» для оцінювання ступеню небезпеки електрохімічних технологій.
12. Забруднення літосфери електрохімічними підприємствами.
13. Екологічно-економічні аспекти використання кольорових металів.
14. З'ясуйте напрямки зниження забруднення навколишнього середовища електрохімічними виробництвами.

2. РАЦІОНАЛЬНЕ ВОДОСПОЖИВАННЯ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВАХ

2.1. Вимоги до якості води. Контроль кількості та якості води

Водопостачання електрохімічних цехів, як правило, здійснюється з міського водопроводу або з водопроводу технічної води.

Терміни, обов'язкові для використання в усіх видах нормативної документації, у довідковій та навчально-методичній літературі, яка належить до сфери водопостачання й каналізації, наведені в ДСТУ 2569-94 «Водопостачання і каналізація. Терміни та визначення».

У технічній електрохімії використовується вода таких категорій: технічна, питна, чиста і ультра-чиста. Вода чиста за фізико-хімічними показниками відповідає дистильованій воді. Ультра-чиста вода містить у собі значно менше мінеральних речовин і додатково піддана дегазації. Зниження вмісту солі досягається дистиляцією, зворотним осмосом, електродіалізом або іонним обміном. Застосування знесоленої води підвищує якість виробничої продукції, збільшує термін служби електролітів, дозволяє здійснювати регенерацію і повернення винесених електролітів.

Повний або частковий перехід на промивку знесоленої водою економічно доцільний при впровадженні заходів щодо скорочення витрат води на промивку і використання замкнених локальних систем промивки – регенерації в окремих технологічних процесах.

Підготовка води здійснюється стандартним набором апаратів для переводу розчинених домішок в іншу фазу, для відділення домішок, у т. ч. широко відомими методами (фільтрацією, центрифугуванням, відстоюванням, сорбцією, зворотним осмосом, екстракцією, електродіалізом, цементацією, флотацією).

В електрохімічному виробництві вода використовується для *господарсько-побутових, протипожежних і технологічних* потреб.

Склад і властивості питної води в системах водопостачання України повинні відповідати вимогам ДСанПіН 2.2.4-171-10 «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною», затверджених Міністерством охорони здоров'я України 12.05.2010 р., що набрали чинності від 01.07.2010 р., та ДСТУ 7525:2014 «Національний стандарт України. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості».

Витрати води на зовнішнє та внутрішнє пожежогасіння повинні відповідати вимогам СНиП 2.04.02-84* «Водоснабжение. Наружные сети и сооружения».

Технологічні потреби включають: приготування технологічних розчинів, промивання деталей, охолодження обладнання (випрямлячів) і розчинів (ванни), інші потреби (промивання фільтрів, вентилів, мийка обладнання). Витрати води на приготування технологічних розчинів визначаються обсягом електролізерів (ванн) і складом розчинів. Витрати води на охолодження випрямлячів визначаються їх типом і потужністю і вказуються в технічній документації (паспорті).

Контроль кількості води виконується за допомогою витратомірів (лічильників). Витратоміри можуть встановлюватися при введенні води в цех, лінію або конкретну ванну промивки. Як правило, витратоміри встановлюють при введенні води в цех для контролю загальної витрати води цехом, а також у лініях оборотної та «підживлювальної» води в замкнутих системах водного господарства цеха.

Вода, що використовується в електрохімічному виробництві, повинна проходити хіміко-бактеріологічний та технологічний контроль. Хіміко-бактеріологічний контроль здійснюється ЦЗЛ або хімічною лабораторією цеху на підставі стандартних уніфікованих методик контролю якості води.

Технологічний контроль здійснюється за основними показниками якості води: мутності, рН, електричної провідності, за змістом іонів важких металів, фторидів та ін..

До 90–95 % води в електрохімічному виробництві використовується на промивні операції, причому питомі витрати води залежать від застосовуваного обладнання і можуть становити від 0,2 до 2,3 м³ на 1 м² поверхні.

Вода, яка використовується для промивання виробів, деталей і приготування електролітів і розчинів в електрохімічному виробництві, повинна задовольняти вимогам, представленим у табл. 2.1 для трьох категорій води в залежності від її чистоти.

Таблиця 2.1 – Показники якості води, що використовується
в електрохімічному виробництві

Показники якості води, інгредієнти, мг/л	Допустимі значення показників якості та інгредієнтів за категоріями		
	1 кат.	2 кат.	3 кат.
Сухий залишок, мг/л, до	1000	400	5,0
Мутність, мг/л, до	2,0	1,5	–
Жорсткість, мг·екв/л, до	7,0	6,0	0,35
pH	6,0–9,0	6,5–8,5	5,4–6,6
Питома електрична провідність, Ом/м, до	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Сульфати, мг/л, до	500	50	0,5
Хлориди, мг/л, до	350	35	0,02
Нітрати, мг/л, до	45	15	0,2
Фосфати, мг/л, до	30	3,5	1,0
Аміак, мг/л, до	10	5,0	0,02
Нафтопродукти, мг/л, до	0,5	0,3	–
ХПК, мг/л, до	150	50	–
Залишковий хлор, мг/л, до	1,7	1,7	–
ПАВ (сумарно), мг/л, до	5,0	1,0	–
Іони важких металів, мг/л			
сумарно, до	15	5,0	0,4
залізо, до	0,3	0,1	0,05
мідь, до	1,0	0,3	0,02
цинк, до	5,0	1,5	0,2
нікель, до	5,0	1,0	–
хром, до	5,0	0,5	–

Використана для промивання вода може бути повторно застосована для інших операцій за умови виконання для цих операцій вимог щодо якості води.

2.2. Системи промислового водопостачання та водовідведення

Вимоги промислових споживачів до великих витрат води, якості та високої надійності зумовлюють особливий підхід до вибору схем водопостачання та водовідведення.

На промисловому підприємстві можуть бути декілька схем водопостачання, які обслуговують споживачів із різними вимогами до якості води. Вибір цих схем неоднозначний і часто потребує проведення техніко-економічного порівняння варіантів.

Найчастіше у системах промислового водопостачання використовують оборотне і послідовне використання води, рідко – прямоточне.

Вибір схеми виробничого водопостачання проводять у залежності від таких факторів:

- ✓ наявність тих чи інших джерел водопостачання, їх потужність і якість води в них;
- ✓ режим споживання води, її кількість і вимоги до якості;
- ✓ типи споживачів і їх розміщення;
- ✓ відстань джерела від промислового підприємства;
- ✓ характер забруднення води після її використання на підприємстві;
- ✓ місцеві природні умови.

Розробляючи схеми водопостачання, споживачів групують за вимогами до якості вихідної та відпрацьованої води, необхідних навантажень із урахуванням розташування цехів. При цьому також розглядають варіанти використання місцевих установок із покращенням якості води або зміни напору води.

Системи водопостачання можуть бути пов'язані одна з одною. Наприклад, свіжа вода з річки подається в цикл оборотного водопостачання, який потребує воду найкращої якості, вода після продувки цього циклу може використовуватись для підживлення циклів із більш низькими вимогами до якості.

При виборі системи і розробці схеми водовідведення промислових підприємств необхідно враховувати такі фактори:

- ✓ кількість, склад і динаміку утворення різних промислових стоків від установок, цехів і всього промислового підприємства;
- ✓ можливість повторного використання промислових стоків без очистки або з частковою очисткою в оборотних циклах;
- ✓ можливість скорочення промислових стоків за рахунок застосування маловодних технологій;
- ✓ можливість сумісного або роздільного водовідведення різних категорій стічних вод;
- ✓ можливість скиду стічних вод у міську систему водовідведення;
- ✓ необхідні ступені очистки при повторному використанні або випуску промислових стоків;
- ✓ можливі системи і схеми очистки.

Для більшості промислових підприємств вимоги до якості води значно менш жорсткі, ніж до складу стічних вод, які підлягають скиду у водні об'єкти або міську систему водовідведення. Тому виробничі стічні води значно вигідніше спрямовувати на повторне використання у системах оборотного та послідовного водопостачання, ніж направляти їх на очистку.

В цілому системи і схеми водопостачання та водовідведення промислових підприємств бувають такі:

- прямоточні;
- з повторним використанням води;
- оборотні з охолодженням води;
- оборотні з очищенням води.

Оборотні схеми з очищенням води – це такі системи, в яких вихідна вода використовується, а стічна вода очищається на очисних спорудах від домішок і використовується знову в тому самому виробництві. Наприклад, в гальванічному виробництві, стічні води забруднюються солями важких металів, проте очищення води на досить складних очисних спорудах дозволяє повернути воду у виробництво і захистити водойми від забруднення токсичними елементами.

Якщо оборотні системи працюють без скиду води у водний об'єкт, то така система називається замкненою. Це найбільш екологічно чиста система.

Системи оборотного водопостачання захищають водоймища від забруднення, оскільки дозволяють значно скоротити забір свіжої води та скоротити кількість стічних вод, що скидаються у водойми. Однак повністю замкнені системи оборотного водопостачання, в яких використовують очищені й охолоджені води, не отримали широкого застосування, оскільки здійснюється скид води у вигляді продувки для того, щоб підтримати сольовий вміст оборотної води на певному рівні.

Однією з основних причин, які перешкоджають повному використанню забруднених або нагрітих стічних вод в обороті, є утворення щільних сольових відкладень по тракту руху води – в одних випадках та корозійних процесів – в інших. Досить часто ці два процеси нерозривно пов'язані та перебігають одночасно. Таким чином, при переході на замкнений режим роботи виникає необхідність вивчення водно-сольового балансу систем оборотного водопостачання.

Основні питання, що характеризують роботу систем оборотного водопостачання, це:

- водний і сольовий баланси;
- оцінка небезпечності та інтенсивності утворення щільних сольових відкладень у обладнанні та трубопроводах;
- оцінка небезпечності корозійного зносу;
- методи стабілізації при обробці води.

Схему виробничого водопостачання вибирають за результатами аналізу щодо призначення води, яка використовується, технічних та місцевих умов (наприклад, потужність джерела та якість води в ньому), відстані підприємства від джерела, санітарних вимог до скидання стічних вод. Проте в усіх перелічених випадках більше потрібно використовувати оборотні системи.

2.3. Характеристика систем промивки

Електрохімічне виробництво тісно пов'язане зі споживанням води в якості технологічної сировини. Основним споживачем води, як було зазначено вище, є промивні операції.

Основне призначення промивки – зниження концентрації розчину на поверхні деталей, що виноситься з технологічних ванн.

Системи промивки можуть виконувати дві функції – *промивання* й *уловлювання*. При цьому функція уловлювання передбачає повернення уловленого розчину в попередню технологічну ванну.

Основними способами промивання виробів є спосіб *занурення* та *струминний* спосіб. Струминні промивання більш економічні у порівнянні з промиванням способом занурення, оскільки при струминному промиванні на поверхні деталей відбувається не тільки процес розведення розчину, що виноситься, але й процес видалення і заміщення плівки розчину чистою водою за рахунок гідродинамічного впливу струменю води. Однак вплив струменю має явно виражену спрямованість, тому струминна промивка може бути застосована тільки для промивання деталей простої конфігурації (листи, дріт) та з обов'язковою попередньою експериментальною перевіркою повноти промивання.

Струминна промивка може бути застосована в якості додаткового промивання виробів, що мають глухі й глибокі отвори (трубки, втулки, калібри, пружини та ін.). При цьому деталі спочатку занурюють у ванни промивки з проточною водою, а потім, при вилученні з ванни, промивають спрямованими струменями води. Характерною областю застосування струминного промивання є виробництво друкованих плат.

Найбільш поширеним способом промивання є спосіб занурення, який може здійснюватися в непроточних і проточних умовах. Ванну уловлювання слід встановлювати в тих випадках, коли уловлюються компоненти, що є цінними речовинами, такими, що підлягають поверненню у виробництво, або має

місце сильне випаровування і достатньо висока концентрація компонентів у технологічній ванні.

Промивання в непроточних ваннах із періодичним зливом промивної води (періодично непроточний режим промивання) здійснюється при дрібносерійному виробництві з великими інтервалами часу між промивками, а також у разі малих, нерегульованих (менше 50 л/год.) витратах води. Наявність декількох ванн, що працюють у такому періодично непроточному режимі промивки, дозволяє збільшити час від заповнення промивної ванни до зливу з неї промивної води до кількох діб і навіть тижнів.

При промиванні в проточній воді застосовують три основні схеми, яких показано на рис. 2.1: *одноступенева* промивка в одній ванні (а); *багатоступенева прямоточна* промивка в декількох послідовно встановлених ваннах (ступенях) промивання, обладнаних самостійною системою подачі та зливу промивної води (б); *багатоступенева (каскадна) протитечійна* промивка (в) і (г), коли напрямок потоку води є протилежним відносно напрямку руху деталей.

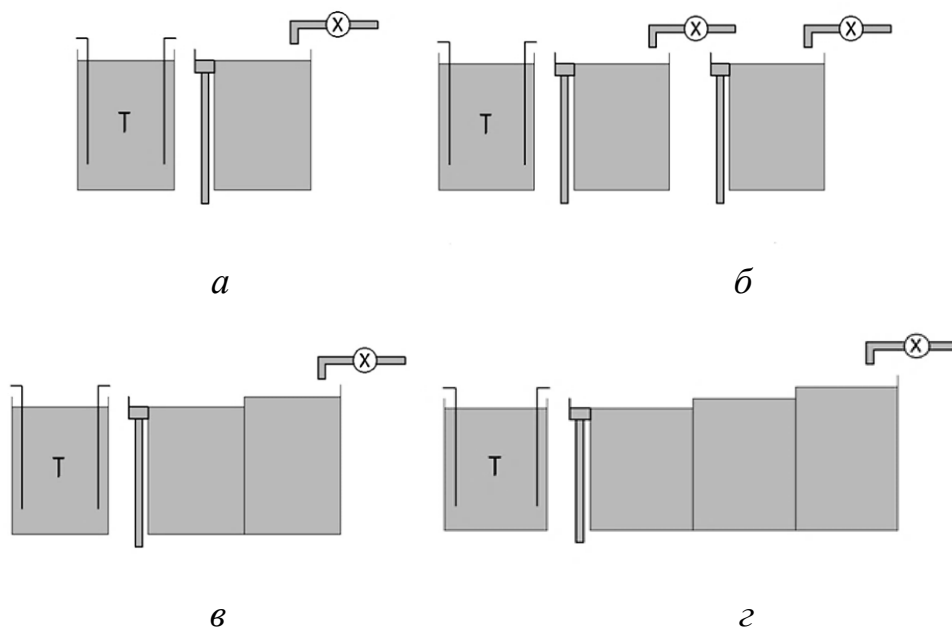


Рисунок 2.1 – Схеми промивання: Т – технологічна ванна;
одноступенева промивка (а); двоступенева прямоточна промивка (б);
двокаскадна промивка (в); трикаскадна промивка (г)

Багатоступенева каскадна протитечійна промивка забезпечує менші витрати води, але при цьому значно більші концентрації забруднень у стічних водах, що надходять на очистку.

Вибір раціональної схеми водопостачання та очищення стічних вод визначається складом і концентрацією забруднень у стічних водах, якістю води, що використовується для промивних операцій, необхідним ступенем очищення стічних вод і загальними витратами на очистку.

2.4. Вимоги до якості промивання

На поверхні деталей і пристосувань, вийнятих із технологічних ванн, залишається шар розчину того ж складу, що і в технологічних ваннах. Особливо багато розчину залишається на рельєфних деталях, в отворах, тощо. При промиванні деталей винесений розчин і розчинені в ньому речовини повністю з поверхні не видаляються, а лише зменшується їх концентрація шляхом розбавлення розчину промивної водою.

Речовини, які залишилися після промивання, переносяться деталями і пристосуваннями в наступні технологічні ванни. Це негативно впливає на їхню роботу через зміну іонного складу розчинів, а часом призводить до повної втрати працездатності наступних технологічних ванн. Крім того, після заключної промивки і сушки речовини, які залишилися на поверхні деталей, призводять до прискореної корозії і передчасного виходу з експлуатації даного виробу.

Тому основним критерієм якості промивання є величини гранично допустимих концентрацій речовин у промивній воді останньої (за ходом руху деталей) ступені промивки, а значить, і на поверхні деталі.

Велике значення якість промивання має при здійсненні гальванічного процесу: при хімічній або електрохімічній обробці поверхні, при нанесенні гальванічних покриттів. В кінцевому рахунку якість промивання окремих деталей впливає на якість самої гальванічної продукції і недопущення браку на виробництві.

Основні критерії якості промивання виробів для різноманітних операцій технологічного процесу обробки поверхні або нанесення покриття, для розчинів та електролітів подано в табл. 2.2.

Таблиця 2.2 – Критерії якості промивання в гальванічному процесі

Найменування операції або тип електроліту, що використовується в цій операції, після якої здійснюється промивання	Речовина, яку відмивають	Найменування операції або тип електроліту, що використовується в цій операції, перед якою проводиться промивання	Гранично допустима концентрація речовини, яка відмивається в останній ступені промивки, C_r , г/л
1	2	3	4
Анодне окислення	H_2SO_4	Наповнення, сушка	0,010
Активация	У перерахунку на H_2SO_4	Кислі електроліти	0,100
		Лужні електроліти	0,050
		Ціанідні електроліти	0,010
Ціанідні: кадміювання, цинкування, міднення	CN^-	Завершальні операції, сушка	0,010
Кадміювання кисле	Cd^{2+}	Завершальні операції, сушка	0,015
Міднення кисле	Cu^{2+} , Cu^+	Нікелювання	0,002
		Інші операції, сушка	0,010
Хроматування	Cr (VI)	Сушка	0,010
Наповнення барвником	Барвник	Сушка	0,005
Нікелювання	Ni^{2+}	Міднення	0,020
		Хромування	0,010
		Сушка	0,010
Знежирювання	NaOH	Лужний електроліт	0,800
		Кислий або ціанідний електроліт	0,100
		Анодування алюмінію	0,050
		Сушка	0,100
Хімічне окиснення	NaOH	Промивання в мильній воді, сушка	0,200
Олов'янування	Sn^{2+} , Sn^{4+}	Завершальні операції, сушка	0,010

Продовження таблиці 2.2

1	2	3	4
Освітлення кадмієвого та цинкового покриття	HNO ₃	Завершальні операції, сушка	0,200
Хімічне, електрохімічне полірування	Cr(VI)	Завершальні операції, сушка, активація	0,010
Травлення: чорних металів, алюмінію, кольорових металів	NaOH, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HCl	Наступні операції, сушка	0,100 0,150 0,050
Фосфатування	«Мажеф»	Завершальні операції, сушка	0,020
Хромування	Cr(VI)	Промивання в розчині соди, сушка	0,010
Цинкування кисле	Zn ²⁺	Освітлення	0,010
Залізнення	Fe ²⁺	Сушка	0,150
Сріблення, золотіння, родіювання	У перерахунку на метал	Сушка	0,001

2.5. Розрахунок витрати води на промивку

Одним із головних чинників, що визначають витрати води, є питомий винос розчину (q) з ванни поверхнею деталей, який залежить від складності профілю деталі, стану її поверхні та часу стікання розчину. При розрахунках приймають максимальні значення величини питомого виносу, які подано в табл. 2.3.

Таблиця 2.3 – Величини питомого виносу розчину при обробці поверхні та нанесенні гальванічних покриттів

Вид обробки	Час стікання не менше, с	Норма питомого виносу, л/м ²	
		Кислі розчини	Лужні та хром-вмісні розчини
На підвісках	6	0,2	0,3
В дзвонах	15	0,4	0,6
В барабанах	15	0,4	0,6
В кошиках і сітках	15	0,5	0,75

Крім того, витрати води на промивку залежать від якості промивання, яке визначається кратністю розбавлення винесених поверхнею деталей компонентів розчинів (K):

$$K = C_0 / C_T, \quad (2.1)$$

де C_0 – концентрація компонента технологічної ванни, який відмивають, г/л; C_T – гранично (максимально) допустима концентрація компонента, який відмивають, в останній (по ходу руху деталей) ступені промивання, г/л (див. табл. 2.2).

У загальному виді витрати води на промивку визначають за формулою:

$$Q = n \cdot q \cdot F \cdot \sqrt[N]{(\alpha \cdot K)}, \quad (2.2)$$

де Q – витрати води на промивку, л/год.; n – кількість одинарних ванн промивання, прямооточних ступеней промивки або ванн (у тому числі каскадних) з автономною подачею води; q – питомий винос (унос) розчину, л/м²; F – площа поверхні за одиницю часу (продуктивність лінії або технологічної ванни), м²/год; α – коефіцієнт, який враховує наявність ванн уловлювання: 0,4 – при одній ванні, 0,15 – при двох ваннах та 0,06 – при трьох ваннах; K – кратність розбавлення; N – кількість ступенів промивки.

Система промивання вважається раціональною в тому випадку, якщо вона забезпечує досягнення необхідної якості промивання з найменшими капітальними й експлуатаційними витратами при безпечних умовах праці та без екологічного збитку навколишньому середовищу. Одним із заходів із раціоналізації системи промивки є вибір найбільш оптимальної з одинарної, ступеневих прямооточних і каскадних ванн промивок. Найбільш ефективними, звичайно, є каскадні ванни промивки.

Крім підбору відповідних ванн промивання пропонується ряд заходів, здійснення яких не потребує значних додаткових капітальних витрат, але які

суттєво покращують існуючі в цеху системи промивки. До таких заходів можна віднести: зменшення виносу розчину з технологічних ванн, підживлення технологічних ванн водою з ванн уловлювання, повторне використання промивної води на інших операціях промивки, використання в процесі охолоджувальної води, інтенсифікація промивання.

Мінімальний винос розчину з технологічних ванн здійснюється за рахунок вибору оптимальних конструкцій підвісок, барабанів і деталей, розташування між технологічними та промивними ваннами козирків із нахилом у сторону технологічних ванн, витримування деталей над поверхнею ванни максимально можливий час, а також із застосуванням обдування, струшування, тощо. Тільки збільшення часу витримки деталей над ваннами з 4 до 16 с скорочує винос технологічного розчину в 3 рази.

Ванни уловлювання встановлюють у тому випадку, якщо добове зменшення об'єму електроліту в технологічних ваннах складає не менше 20 % об'єму ванни уловлювання. Основною причиною зменшення об'єму розчину в технологічній ванні є випаровування внаслідок нагріву електролітів. У табл. 2.4 подано значення швидкостей випаровування води з технологічних ванн залежно від температури розчину.

Таблиця 2.4 – Орієнтовні значення швидкостей випаровування води з технологічних ванн залежно від температури розчину

Температура розчину, °C	30	40	50	60	70	80	90
Швидкість випаровування води, л/год·м ² дзеркала розчину	0,39	1,05	2,1	3,91	5,87	8,32	13,5

Ванни промивання деталей на підвісках із метою інтенсифікації процесу повинні бути обладнані барботерами. Норма витрати повітря при цьому становить 0,2–0,3 л/хв на 1 л розчину при безперервній роботі барботера. Рекомендована тривалість промивки деталей на підвісках становить 40–90 с у кожній ванні (в залежності від технологічних розчинів і температури промивної води).

Контрольні питання до розділу 2

1. Вкажіть, які якісні та кількісні зміни водних ресурсів відбуваються під впливом господарської та виробничої діяльності людини?
2. Які вимоги до якості води існують на виробництві? Опишіть процеси підготовки води, сучасні методи та обладнання для здійснення водопідготовки.
3. Охарактеризуйте нормування якості питної та технічної води.
4. Категорії води, що використовуються в електрохімічному виробництві.
5. Шляхи зниження водоспоживання електрохімічними підприємствами.
6. Які системи водопостачання мають місце в населених пунктах?
7. Дайте характеристику існуючих систем і схем водопостачання та водовідведення промислових підприємств.
8. Охарактеризуйте різновиди систем оборотного водопостачання.
9. Від чого залежить вибір систем і схем водопостачання та водовідведення?
10. Проаналізуйте заходи підприємств, установ і організацій щодо охорони водних басейнів від промислових забруднень.
11. Наведіть порядок визначення необхідного ступеню промивання деталей у технологічному процесі та ступеню очищення стічних вод.
12. Охарактеризуйте види систем промивання деталей і виробів у технологіях електрохімічних виробництв.
13. Яка система промивання є найбільш ефективною з точки зору зниження концентрації хімікатів у стічній воді?
14. Укажіть призначення та обґрунтуйте необхідність ванн уловлювання у технологіях нанесення гальванічних покриттів.
15. Від яких факторів залежать витрати води на промивні операції?
16. Які технічні заходи сприяють інтенсифікації процесу промивання деталей в електрохімічному виробництві?
17. Як промивання деталей впливає на подальшу роботу технологічних ванн та якість продукції, що виробляється на підприємстві?

3. МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД

3.1. Склад і обсяг стічних вод електрохімічних виробництв

Стічна вода – це вода, яка була у побутовому, виробничому чи сільсько-господарському споживанні, а також якщо вона пройшла через будь-яку забруднену територію.

Стічні води, що утворюються при нанесенні гальванічних покриттів і при застосуванні інших видів хімічної та електрохімічної обробки металів (травлення, пасивування, анодування, електролітичне полірування), містять різні токсичні хімічні продукти – вільні мінеральні кислоти і луги, ціанідні сполуки, сполуки шестивалентного хрому, солі міді, нікелю, цинку, кадмію та інших металів.

Скидання цих стічних вод у відкриті водойми або в міські каналізаційні мережі без відповідного очищення є неприпустимим. Разом із тим хімічні продукти, що містяться у виробничих стічних водах, мають значну цінність, а їх вилучення та повторне використання у виробництві може дати значний економічний ефект.

Склад стічних вод електрохімічних виробництв різноманітний і залежить від видів процесів і складу застосовуваних технологічних розчинів і електролітів. За *концентрацією розчинених речовин* стічні води поділяють на *дві основні групи: малоконцентровані*, що утворюються в різних промивних операціях, і *висококонцентровані*, що представляють собою відпрацьовані технологічні розчини й електроліти.

За *хімічним складом* стічні води розподіляють на *три основні групи*:

1. Стічні води, що містять ціанідні сполуки;
2. Стічні води, що містять сполуки шестивалентного хрому;
3. Стічні води, що містять мінеральні кислоти або луги, а також солі важких металів.

Стічні води кожної із зазначених груп відводять і обробляють окремо. Кількість стічних вод залежить від виду виробництва.

Різноманітний асортимент застосовуваних процесів обумовлює різноманіття забруднень, що знаходяться в стічних водах. Виходячи з *фазового стану* речовини в розчині, всі забруднення можна розподілити на *чотири групи*: 1) суспензії у вигляді тонкодисперсних суспензій і емульсій; 2) колоїди і високомолекулярні сполуки; 3) органічні речовини, розчинені у воді; 4) солі, кислоти, луги, розчинені у воді.

Для кожної з груп забруднень існують свої методи очищення. Так, для очищення води від речовин першої групи забруднень найбільш ефективними є методи, засновані на використанні сил гравітації, флотації, адгезії. Для другої групи більш ефективним є коагуляційний метод. Забруднення, які відносяться до третьої групи, найбільш ефективно вилучають із води в процесі адсорбційної очистки, а забруднення, які відносяться до четвертої групи, що представляють собою електроліти, видаляють із води переводом іонів у малорозчинні сполуки, використовуючи для цього реагентний метод або методи знесолення.

Якщо за основу класифікації методів прийняти *основний процес* (або *основний пристрій*), то методи очищення можна розбити на *сім груп*:

1. Механічні;
2. Хімічні;
3. Коагуляційно-флотаційні;
4. Електрохімічні;
5. Сорбційні;
6. Мембранні;
7. Біологічні.

Зазначені методи очищення підрозділяються на *рекупераційні* та *деструктивні*. Рекупераційні методи передбачають вилучення зі стічних вод і подальшу переробку всіх цінних речовин. У деструктивних методах речовини, що забруднюють стічні води, піддаються руйнуванню шляхом окиснення або відновлення. Продукти руйнування видаляють із води у виді газів або осадів.

Вибір методу очищення проводиться з урахуванням наступних факторів:

1. Санітарних і технологічних вимог, що пред'являються до якості очищених вод із урахуванням подальшого їх використання;
2. Кількості стічних вод;
3. Наявності у підприємства енергетичних і матеріальних ресурсів (пара, паливо, стиснене повітря, електроенергія, реагенти, сорбенти), а також необхідної площі для спорудження очисних установок;
4. Ефективності процесу знешкодження.

Однак жоден із зазначених методів самостійно не забезпечує в повній мірі виконання сучасних вимог: очищення до норм ГДК, особливо за іонами важких металів; повернення 90–95 % води в оборотний цикл; невисока собівартість очищення; малогабаритність установок; утилізація цінних компонентів (кислот, лугів, металів). Нереальність досягнення екологічних норм посилюється поганим фінансовим становищем багатьох підприємств. Одним із шляхів виходу з цієї ситуації є вдосконалення засобів і методів очищення стоків і оптимізація організації очисних систем.

При великих обсягах виробництва на локальних системах очищення доцільно використовувати електрохімічні й мембранні методи (електроліз, електродіаліз, електрофлотація), а загальну систему очищення засновувати на поєднанні декількох методів: реагентний та іонообмінний, реагентний і електрофлотація, реагентний і електродіаліз.

При невеликих програмах виробництва перевагу слід віддати електрохімічним і мембранним методам.

Електрохімічні методи очищення мають ряд переваг перед хімічними методами: спрощена технологічна схема при експлуатації виробничих установок; легка автоматизація їх роботи; значно менші виробничі площі, необхідні для розміщення очисних споруд; можливість обробки стічних вод без їх попереднього розбавлення; постійність солевмісту стоків і зменшення кількості осадів після обробки стічних вод.

Нижче представлені принципові технологічні схеми очистки стічних і промивних вод, відпрацьованих розчинів і електролітів, в основі яких лежать методи очищення, як ті, що давно застосовуються в процесах водоочищення (реагентний метод, іонний обмін та ін.), так і найбільш прогресивні та ефективні (мембранні й електрохімічні методи).

3.2. Реагентні методи

3.2.1. Реагентне очищення стічних вод від іонів важких металів

Очищення стічних вод від іонів важких металів здійснюється шляхом переведення іонів важких металів у малорозчинні сполуки (гідроксиди або основні карбонати) при нейтралізації стічних вод за допомогою різних лужних реагентів (гідроксидів кальцію, натрію, магнію, оксидів кальцію, карбонатів натрію, кальцію, магнію). У табл. 3.1 подані значення рН осадження гідроксидів металів і залишкові концентрації іонів металів у стічній воді.

Таблиця 3.1 – Значення величин рН осадження гідроксидів металів і залишкові концентрації іонів металів

Формула гідроксиду	Величина рН початку осадження при вихідній концентрації іону 0,01 М	Величина рН повного осадження (остатня концентрація менше 10^{-5} М)	Величина рН початку розчинення	Остатня концентрація іонів металу, яка спостерігається на практиці при рН 8,5–9,0, мг/л
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	7,5	9,7	13,5	0,3–1,0
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	2,3	4,1	14,0	0,3–0,5
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	6,4	8,0	10,5	0,1–0,05
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	4,9	6,8	12,0	0,1–0,05
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	7,7	9,5–10,0	–	0,25–0,75
$\text{Al}(\text{OH})_3$	4,0	5,2	7,8	0,1–0,5
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	8,2	9,7–10,5	–	2,5
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	5,5	8,0–10,0	–	0,1–0,15
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	8,8	10,4	14,0	1,8–2,0

Практикою очищення стічних вод встановлено також, що при спільному осадженні гідроксидів двох або кількох металів при однаковому значенні рН досягаються кращі результати, ніж при роздільному осадженні кожного з металів. При локальному знешкодженні потоків, що містять цинк, кадмій та нікель, в якості лужного реагенту рекомендується використовувати вапно (краще третього сорту, що містить CaCO_3). При цьому звичайно витрата вапна становить на 1 вагову частину (в. ч.) кадмію – 0,5 в. ч. CaO , нікелю – 0,8 в. ч. CaO , цинку – 1,2 в. ч. CaO .

На рис. 3.1 подано принципову схему реагентного очищення стічних вод від іонів важких металів. При обсягах стічних вод до $30 \text{ м}^3/\text{год}$ зазвичай рекомендується періодична схема очищення, а при більш великих – змішана або безперервна.

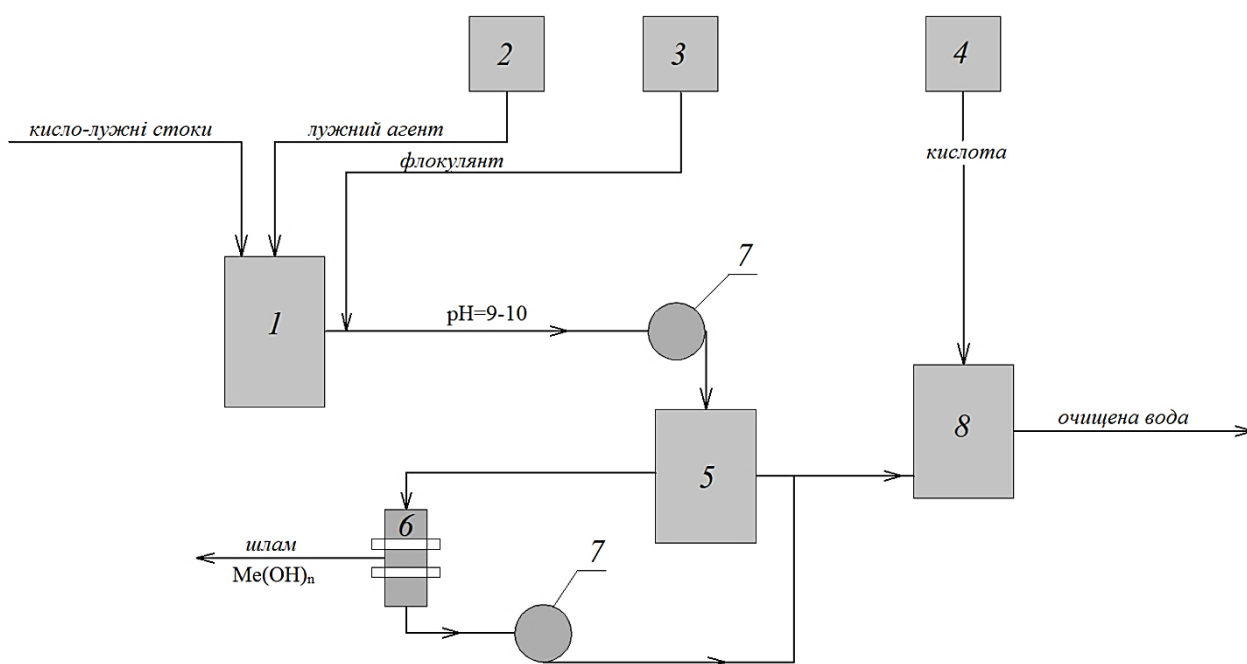


Рисунок 3.1 – Принципова схема реагентного очищення стічних вод від іонів важких металів: 1 – реактор-нейтралізатор кисло-лужних стоків; 2 – дозатор лужного агента; 3 – дозатор флокулянта; 4 – дозатор розчину кислоти; 5 – відстійник; 6 – механічний фільтр; 7 – насос; 8 – нейтралізатор очищеної води

Осадження нерозчинних сполук, що утворюються в процесі реагентної обробки, здійснюється у відстійниках (переважно вертикальних із низхідним-висхідним рухом води, можна в тонкошарових поличних відстійниках). Число відстійників приймається не менше двох, обидва робочі. Тривалість відстоювання становить не менше двох годин.

Для прискорення освітлення нейтралізованих стічних вод рекомендується додавати до них синтетичний флокулянт – поліакриламід (у вигляді 0,1 % розчину) в кількості 2–5 г на 1 м³ стічних вод залежно від вмісту іонів металів (чим менша сумарна концентрація іонів металів, тим більша доза флокулянта). Додавання поліакриламиду до стічних вод рекомендується проводити перед їх надходженням у відстійник (після їх виходу з камери реакції).

Вологість осаду після відстійників – 98–99,5 %. Для зниження вологості осаду рекомендується додаткове відстоювання в шламоущільнювачі протягом 3–5 діб. Вологість осаду після шламоущільнювача – 95–97 %. Осад із шламоущільнювача подається на вузол зневоднення (вакуум-фільтрація, фільтр-пресування, центрифугування). Вологість осаду після вакуум-фільтру становить 80–85 %, після центрифуги – 72–79 %, після фільтрпресу – 65–70 %.

В окремих випадках перед скиданням очищених стічних вод у каналізацію або при подальшому їх знесоленні методами іонного обміну або електродіалізу потрібно зниження концентрації завислих речовин в очищеній воді. Освітлення стоку в даному випадку здійснюється шляхом фільтрування через фільтри з піщаним або двошаровим завантаженням (пісок, керамзит), а також через фільтри з плаваючим завантаженням (ФПЗ).

Останнім часом практичне застосування знаходить феритний метод (метод феритізації), як модифікація реагентного методу очищення стічних вод від іонів важких металів за допомогою залізовмісних реагентів.

Залізо, як елемент побічної підгрупи VIII групи, проявляє значну хімічну активність, має високу схильність до алотропічних модифікацій і до просторово-фазових перетворень. Залізо утворює безліч сполук як стехіометричного

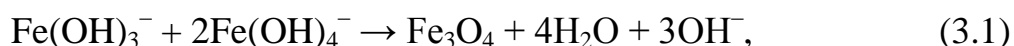
складу, так і бертолідного характеру. Останні відіграють важливу роль при прояві залізовмісними реагентами коагулюючої та адсорбційної дії.

Очищення стічних вод феритним методом полягає в сорбції домішок (в т.ч. іонів важких металів) магнітними гідроокисами заліза, в утворенні феритів з подальшою топохімічною реакцією захоплення сорбованих речовин кристалічною решіткою фериту. Ферити – це похідні гіпотетичної залізистої кислоти HFeO_2 , в якій іони водню заміщені іонами металів.

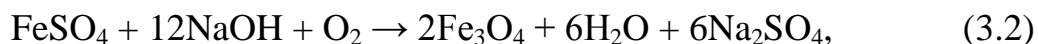
Основним реагентом феритної обробки стічних вод служить гідрат сірчанокислого закисного заліза $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, що є відходом виробництва двоокису титану або травлення сталі.

При додаванні лугу до водного розчину залізного купоросу, починаючи з $\text{pH } 7,7$, утворюється пластівчастий жовтуватобілий осад. Під впливом повітря він набуває коричневого відтінку, обумовлений виникненням аддукту $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$. Останній є надзвичайно активним і може перетворюватися в залежності від складу розчину, pH і температури в наступні сполуки: парамагнітний мета-гідроксид $\text{FeO}(\text{OH})$ зі структурою мінералу гетиту; феромагнітний мета-гідроксид $\text{FeO}(\text{OH})$ зі структурою мінералу лепідокрокіту; неферомагнітний мета-гідроксид $\text{FeO}(\text{OH})$; чорно-коричневий магнетит Fe_3O_4 ; феромагнітний іржаво-коричневий полігідрат $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Названі сполуки, формуючись індивідуально і в суміші, відображають різноманіття, складність реакцій, що лежать в основі їх утворення. При низьких концентраціях заліза в широкому діапазоні pH утворюються сполуки з вираженими магнітними властивостями. Зі збільшенням концентрації заліза зростають вимоги до pH , при якому оптимально проходять процеси феритоутворення: виникнення зародків магнетиту – фериту заліза $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_2)_2$ за реакцією:



або в загальному виді:



а також утворення феритів кольорових металів із формулою MeFe_2O_4 .

Здатність металів до спільного осадження з гідрозакисом заліза і феритоутворення посилюється в ряду $\text{Cd} < \text{Zn} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu}$. Кадмій і цинк виявляють малу активність у формуванні феромагнітних композицій, тому вони найменше клатратуються при феритному знешкодженні стічних вод. Ступінь очищення з утворенням магнітних продуктів підвищується при обробці стоків, що містять одночасно іони декількох металів у порівнянні з обробкою індивідуальних стоків, а також при підвищенні рН.

Найвищу активність для феритного очищення проявляє мідь. При $\text{pH} \geq 9$ вона ефективно видаляється у вигляді кристалічного продукту з високою магнітною сприйнятливістю.

Нікель і кобальт за своєю здатністю до феритного очищення займають проміжне положення між міддю і цинком. Високий ефект очищення досягається при $\text{pH} > 10$, а феромагнітний характер формованих осадів забезпечується лише при дозуванні заліза в воду, що очищається, в кількості до 1 г/л.

Очищення стічних вод від іонів важких металів феритним методом можна проводити двома способами.

Перший спосіб полягає в додаванні до збірника зі стічними водами залізного купоросу, їдкого натру (у виді 40 % водного розчину) і азотнокислого натрію: при сумарній концентрації іонів важких металів 30 мг/л у стоки дозуються 450 г/м³ залізного купоросу (90 г/м³ у перерахунку на залізо), 322 г/м³ розчину каустику і 45,6 г/м³ нітрату натрію. Після цього стічна вода нагрівається гострим паром до 60 °С (100 кг пару на 1 м³ стоків) і витримується при барботуванні повітрям протягом 1 години (витрата повітря 100 м³/м³ стоків за годину). Потім стоки скидають у відстійник. Час витримки стоків у відстійнику складає 15–20 хв. Після чого освітлена частина стоків направляється на фільтрацію і далі – в господарсько-побутову каналізацію.

За другим способом очищення стоків проводиться в дві стадії. На першій стадії формується залізовмісна суспензія таким чином, щоб вона мала розвинену поверхню, високу хімічну активність і адсорбційну здатність. На приготування 1 м³ залізовмісної суспензії необхідно 208,5 кг залізного купоросу, 60 кг їдкого натру і 21,3 кг азотнокислого натрію. Час витримки складає 20 хвилин. Чим довше суспензія витримується до додавання її в стоки, тим більш завершеною, повною буде її здатність до феритоутворення. На другій стадії сформована суспензія дозується в стічні води, що подаються на очищення.

Головними перевагами феритного очищення стоків є:

- можливість одночасного видалення різних іонів важких металів в одну стадію;
- іони важких металів клатратуються у вигляді кристалічних продуктів, які не вилуговуються;
- поряд із розчиненими важкими металами ефективно видаляються дисперговані суспензії та емульговані забруднення;
- процес є нечутливим до впливу інших солей, які можуть бути присутніми в стоках у великих концентраціях.

Апаратне оформлення методу феритного очищення відрізняється простотою. В основі його лежить принцип магнітного осадження продуктів клатратування забруднень (в т.ч. іонів важких металів). Головним робочим вузлом установки феритного очищення є резервуар-накопичувач, забезпечений мішалкою і магнітними клапанами для спуску обробленої води.

Гальванічні відходи, що утворюються на різних стадіях очищення, є багатокomпонентними, якісний склад їх може сильно змінюватися. Як оптимальний метод для утилізації шламів складного складу запропонований метод феритизації з подальшим механічним зневодненням на вакуум-фільтрах. Даний метод, принципову схему якого подано на рис. 3.2, дозволяє не тільки повністю знешкодити шлам, але і використовувати його в якості сорбенту при очищенні промислових стічних вод, що забезпечить підвищення ефективності процесів освітлення при нейтралізації та сорбційному доочищенні стічних вод.

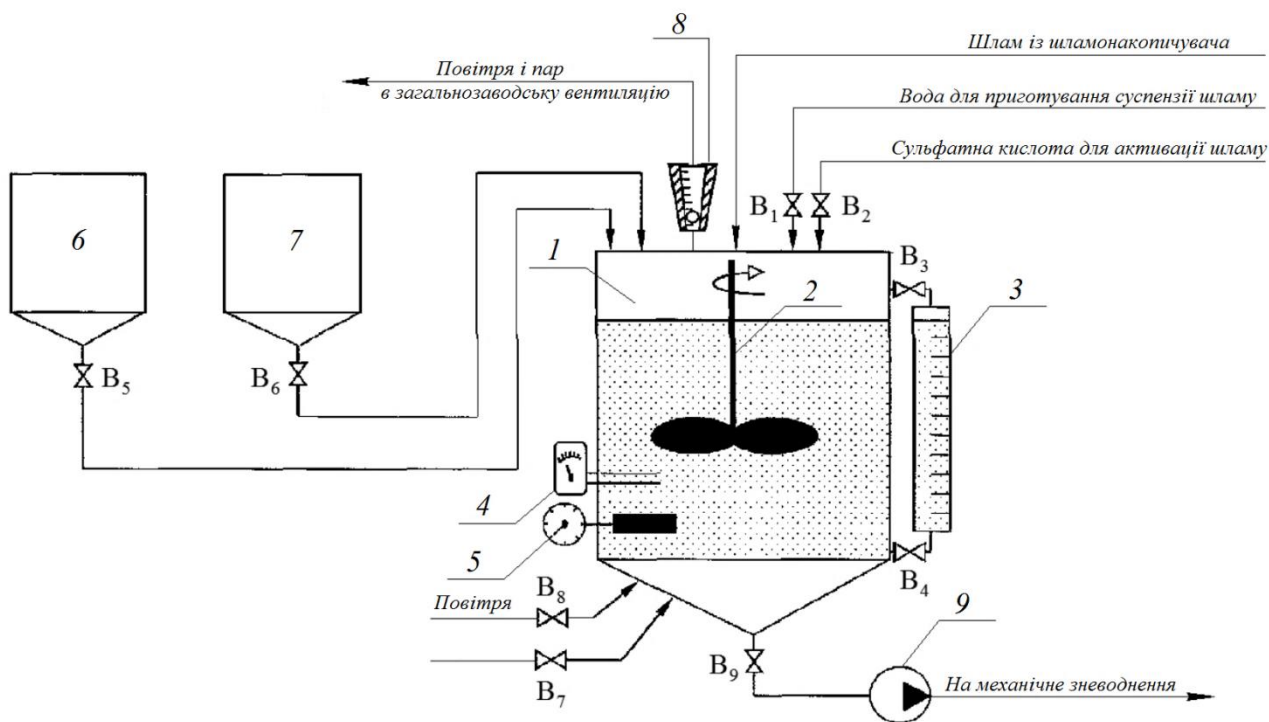


Рисунок 3.2 – Технологічна схема феритного процесу:

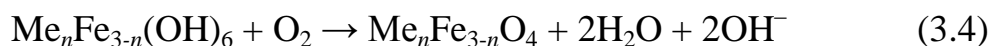
1 – реактор феритизації; 2 – мішалка; 3 – скло для вимірювання рівню;
4 – рН-метр; 5 – термометр; 6, 7 – ємності з розчинами сульфату заліза (II)
та їдкого натру; 8 – ротаметр; 9 – насос; B1...B9 – вентиля

Хімічний процес феритизації шламів розподіляється на 2 етапи:

- утворення змішаних гідроксидів (при додаванні розчину солі Fe(II))



- утворення феритів (при подальшому окисненні киснем повітря)



Таким чином, знешкодження гальванічних шламів феритним методом дозволяє значно зменшити схильність до вимивання іонів важких металів із виробничих шламів, що різко знижує їх екологічну небезпеку для навколишнього середовища.

3.2.2. Реагентне очищення стічних вод від ціанідів

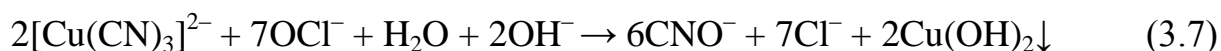
Технологічні стічні води в гальванічних процесах цинкування, кадміювання, міднення і сріблення містять високотоксичні прості та комплексні сполуки ціану (ціаніди): NaCN, KCN, CuCN, Fe(CN)₂ (прості ціаніди); [Cu(CN)₂]⁻, [Cu(CN)₃]²⁻, [Cu(CN)₄]³⁻, [Zn(CN)₄]²⁻, [Cd(CN)₄]²⁻, [Fe(CN)₆]³⁻, [Fe(CN)₆]⁴⁻, [Ag(CN)₂]⁻, [Au(CN)₂]⁻ (комплексні ціаніди).

Кількість ціанідів у стічних водах гальванічних цехів варіюється в широких межах: при наявності ванн уловлювання – 20–30 мг/л, без ванн уловлювання – до 150–300 мг/л.

Для знешкодження ціанвмісних стічних вод використовуються різні модифікації реагентного методу, засновані на хімічному перетворенні високотоксичних ціанідів у нетоксичні продукти, які легко видаляються: окиснення ціанідів у лужному середовищі до ціанатів із подальшим їх гідролізом до карбонатів і амонію.

В якості реагентів-окиснювачів можуть використовуватися сполуки, що містять активний хлор (хлорне вапно, гіпохлорит кальцію, гіпохлорит натрію, рідкий хлор), а також озон, перманганат калію, пероксид водню.

При обробці ціанвмісних стоків *гіпохлоритом* перебігають реакції:

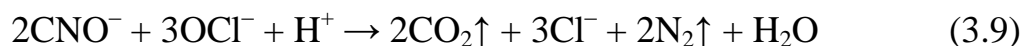


Реакції окиснення простих і комплексних ціанідів активним хлором перебігають у лужному середовищі при pH 10,5–12,5.

Ціанат-іони гідролізуються при pH ≤ 6,5:



При надлишку гіпохлорит-іону перебігає реакція



Для усунення побічних реакцій утворення токсичного хлорціану за реакціями



хлоридну кислоту, що виділяється, необхідно нейтралізувати постійним додаванням лугу.

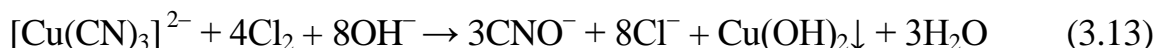
Тривалість окиснення ціанідів активним хлором становить 5–15 хв, при механічному або гідравлічному перемішуванні час обробки стічних вод скорочується до 3–5 хв.

Технологічна схема очищення може бути періодичної або безперервної дії. При очищенні за схемою періодичної дії стічна вода поступає в усереднювач (накопичувач), звідки подається в реактор із безперервним перемішуванням, який обладнаний приладами автоматичного регулювання подання реагентів до необхідного рН середовища. Після знешкодження стічні води спрямовуються на нейтралізацію і відстоювання спільно з кислотно-лужними стоками.

При застосуванні хлорного вапна або гіпохлориту кальцію робочі розчини реагентів готують у вигляді 5 % розчину за «активним» хлором. При застосуванні гіпохлориту натрію допускається використання більш концентрованих розчинів. Гіпохлорит натрію може бути отриманий електрохімічним розкладанням солі NaCl на електролізних установках.

Рідкий хлор застосовується у вигляді хлорної води, отриманої за допомогою хлораторів. У зв'язку з тим, що застосування рідкого хлору вимагає дотримання особливих вимог, використання хлорної води в якості реагенту допускається тільки в тому випадку, якщо на даному підприємстві її отримують для інших цілей.

При окисненні рідким хлором перебігають наступні реакції:



При роботі з рідким хлором слід мати на увазі, що при розчиненні його у воді відбувається підкислення води і утворення хлорціану за реакціями:



Тому при використанні рідкого хлору процес окиснення ціанідів слід проводити при постійному додаванні луку. Наявність в обробленій стічній воді 2–3 мг/л залишкового активного хлору є гарантією повноти окиснення ціанідів.

При окисненні ціанідів рідким хлором у лужному середовищі рекомендується попередньо хлорувати вапнякове молоко і додати отриманий розчин до стічної води, що очищується. Принципову схему очищення стічних вод даним методом подано на рис. 3.2.

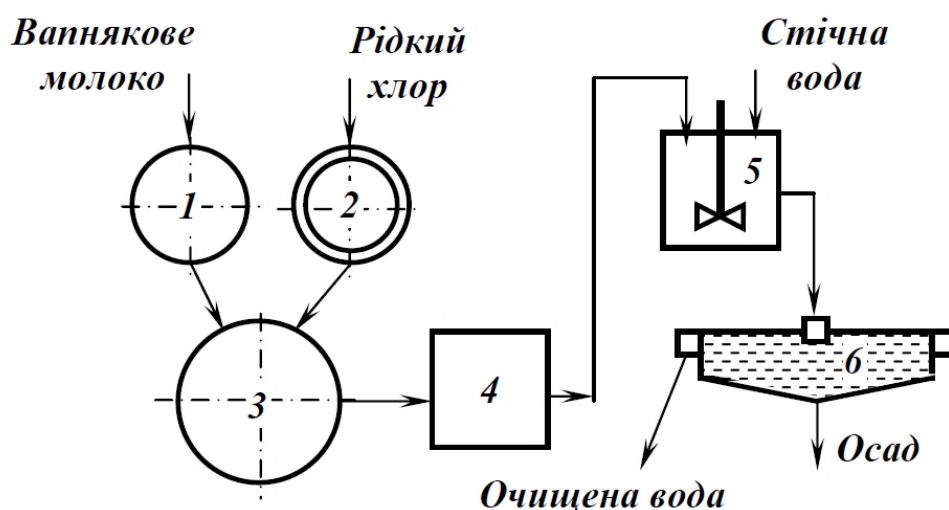


Рисунок 3.2 – Схема очищення стічних вод рідким хлором:

1 – бак із вапняковим молоком; 2 – випарна станція; 3 – бак приготування розчину гіпохлориту кальцію; 4 – дозатор; 5 – контактний чан; 6 – згущувач

У результаті змішування вапнякового молока з рідким хлором утворюється гіпохлорит кальцію:



Приготовлений розчин подають у стічну воду дозатором. Контактуювання розчину зі стічними водами триває 3–5 хв. По закінченні реакції окиснення стоки відстоюють для видалення осадів. Очищену воду подають в оборот.

Пероксид водню окиснює ціаніди за реакціями:

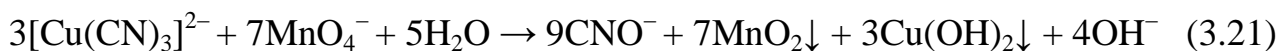
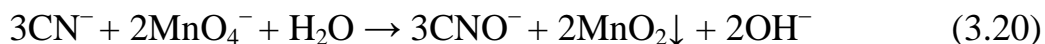


Оптимальне рН дорівнює 10–11. Тривалість процесу окиснення простих ціанідів становить 30 хв., комплексні ціаніди окиснюються пероксидом водню швидше і легше простих ціанідів. Окиснення каталітично прискорюється в присутності сполук міді. Використання пероксиду водню економічно доцільне для знешкодження відносно концентрованих стоків (концентрація $\text{CN}^- > 1$ г/л), наприклад, елюатів іонообмінних установок.

Перевагами застосування пероксиду водню є: знешкодження ціанідів до ГДК; мимовільне розкладання надлишку (залишкової кількості) H_2O_2 у стічній воді; стабільність солевмісту оброблюваного стоку; перебігання реакції без утворення токсичних проміжних сполук.

Обробка стоків розчином пероксиду водню здійснюється на установках періодичної дії (можна на установках, що використовують для обробки активним хлором). Трубопроводи, резервуари та інше обладнання, що знаходиться в тривалому контакті з H_2O_2 , рекомендується виготовляти з полівінілхлориду або тефлону; резервуари для зберігання концентрованих розчинів H_2O_2 – з чистого алюмінію, поліефірних пластиків або поліетилену.

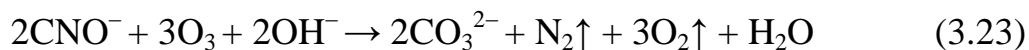
Окиснення ціанідів *перманганатом калію* перебігає за реакціями:



Оптимальне $\text{pH} \geq 7$. Точне підтримування pH реакційного середовища не потрібно. Використовується типове для реагентного методу обладнання періодичної дії.

Окиснення ціанідів перманганатом калію доцільно здійснювати в наступних випадках: при наявності його відходів на виробництві; при використанні установок малої продуктивності і розміщенні їх в умовах обмеженого простору; при аварійних ситуаціях у гальванічних цехах. Основні переваги даного методу наступні: висока ступінь очищення від будь-якої концентрації ціанідів; можливість повторного використання очищеної води; незначна кількість осаду. Недоліками є висока вартість перманганату калію і необхідність видалення з води токсичного MnO_2 .

Знешкодження великих обсягів ціанвмісних стічних вод із концентрацією менше 100 мг/л можна проводити методом окиснення ціанідів *озоном*. У слаболужному середовищі O_3 швидко реагує з ціанідами, утворюючи ціанати, які, в свою чергу, окиснюються до карбонатів і N_2 за реакціями:



Реакційне середовище має pH 9–10. При підвищеній лужності і низьких концентраціях ціанідів розклад O_3 прискорюється гідроксильними іонами. Для повноти та інтенсифікації реакції, зменшення витрати O_3 необхідно безперервне постійне видалення осадів гідроокисів.

Як реактор використовується контактна колона з підведенням до стічних вод озонованого повітря протитечією через барботер. Оброблена вода перекачується через фільтр із активованим вугіллям.

Для поліпшення процесу очищення і підвищення ступеню окиснення необхідні каталізатори (солі міді, заліза, ванадію), при цьому скорочується час, необхідний для окиснення ціанідів. Каталізатори можуть прискорити процес окиснення ціанідів, підвищуючи при цьому ефективність використання озону в 1,5–2 рази.

Основні переваги даного методу: висока ступінь очищення; відсутність проміжних токсичних сполук; можливість повторного використання очищеної води, а також окиснення значної кількості органічних сполук, присутніх у стоках, що майже неможливо при використанні інших методів. Недоліками методу є висока енергоємність процесу отримання озону і громіздкість устаткування.

Процес окиснення ціанід-іонів озоном здійснюється з постійною швидкістю до їхньої остаточної концентрації 1–4 мг/л. Процес базується на сильній окиснювальній дії, яку спричиняє на ціанід атомарний кисень при розкладі озону O_3 . Для одержання озону використовують «тихі» електричні розряди у повітрі, який потім пропускають через воду. Схему озонаторного пристрою для очищення стічних вод подано на рис. 3.3.

Атмосферне повітря проходить декілька етапів підготовки у теплообмінниках (1), вологовіддільниках (2), повстинних фільтрах (3) і осушувальних камерах (4), після чого надходить в озонатор (5). Отриманий озон послідовно подають в основний (6) і попередній (7) реактори. Стічні води надходять на озонування спочатку в попередній, а потім – в основний реактори. Очищена вода видаляється з основного реактора, а відпрацьований газ – з попереднього.

Для зниження втрат озону з відпрацьованим повітрям процес має відбуватися при $pH = 12,5–13,5$. Вміст Cu^{2+} у кількості 0,5 мг/л сприяє зниженню витрат озону на окиснення ціанідів до 75 % від теоретичного. Окиснення ціанідів озонуванням є простим, легко контрольованим процесом, але він удвічі дорожче процесу окиснення «активним хлором».

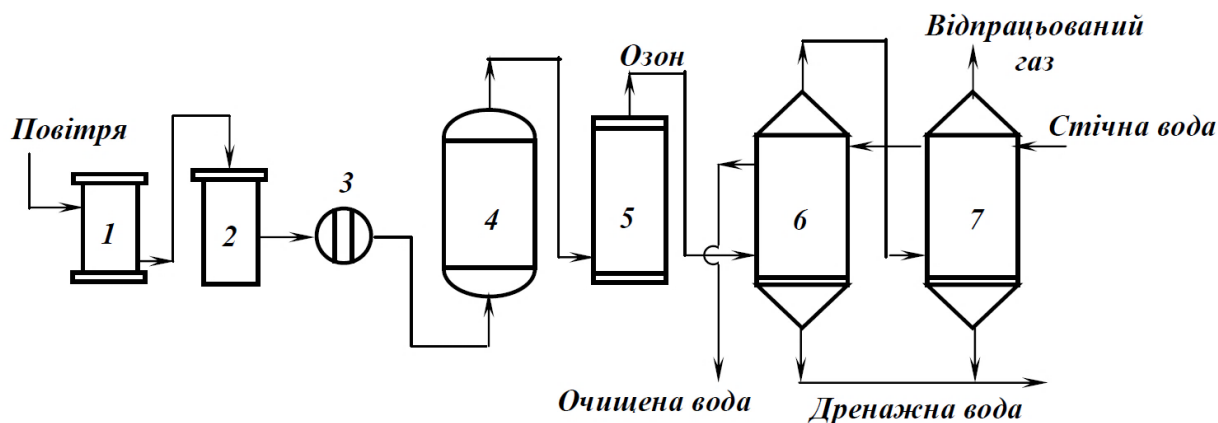
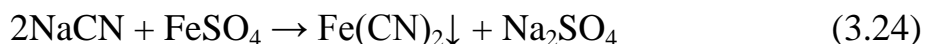


Рисунок 3.3 – Схема озонаторного пристрою: 1 – теплообмінник;
2 – вологовіддільник; 3 – повстинний фільтр; 4 – осушувальна камера;
5 – озонатор; 6 – основний реактор; 7 – попередній реактор

Залізо-сульфатний метод знешкодження ціаністих стоків заснований на перетворенні токсичних іонів ціану в малотоксичні комплексні іони $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ в слаболужному середовищі.

При рН 7 і без підігріву утворюється значна кількість токсичного осаду простого ціаніду заліза:



При додатковому введенні в оброблюваний стік FeSO_4 ціанід заліза взаємодіє з ціанідами, що не прореагували, з утворенням нетоксичної берлінської блакиті:



Витрата $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ становить 5,36 мг на кожен 1 мг ціану. Однак, для того, щоб ця реакція перебігала в потрібному напрямку, необхідно збільшити кількість введенного FeSO_4 в 4 і більше разів. При цьому залишкова концентрація ціану 2 мг/л. Кількість осаду, що утворюється при обробці стоків залізним

купоросом, становить 20–25 % від початкового об'єму стоку. Осад може мати токсичні властивості через наявність у ньому захопленої частини стічної води з залишковими ціанідами.

Цей метод є мало поширеним. Він використовується у випадках обробки відпрацьованих розчинів і електролітів. Цим методом можна знешкоджувати ціанвмісні шлами, тару і відходи виробництва. Залишкова концентрація ціанідів (ефект очищення) не досягає ГДК і знаходиться в межах від 0,5 до 20 мг/л. Час очищення стоків складає 2 години.

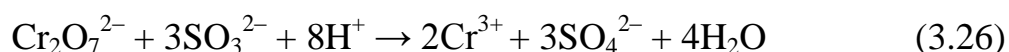
3.2.3. Реагентне очищення стічних вод від шестивалентного хрому

Сполуки шестивалентного хрому (хромово кислота та її солі) застосовуються при нанесенні хромових покриттів, при хімічній обробці (травленні, пасивуванні), при електрохімічній обробці (анодуванні), при електролітичному поліруванні сталевих виробів.

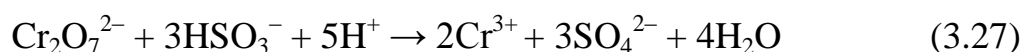
Стічні води обробляють у дві стадії: 1) відновлення шестивалентного хрому до тривалентного; 2) осадження тривалентного хрому у вигляді гідроксиду.

В якості реагентів-відновників найбільше застосування отримали натрієві солі сульфітної кислоти – сульфіт (Na_2SO_3), бісульфіт (NaHSO_3), піросульфіт ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), а також дітіоніт натрію ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). Відновлення Cr(VI) до Cr(III) відбувається за реакціями:

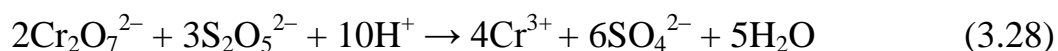
- відновлення сульфітом натрію



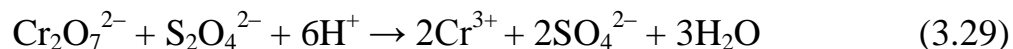
- відновлення бісульфітом натрію



- відновлення піросульфітом натрію



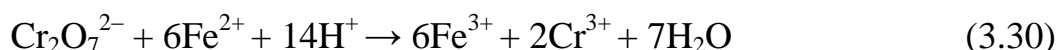
– відновлення дитіонітом натрію



Теоретичні дози реагентів-відновників складають (мг/1мг Cr(VI)): для сульфіту – 3,63, бісульфіту – 3,0, піросульфіту – 2,88, дитіоніту натрію – 1,67.

Солі сульфітної кислоти додають до стічних вод у вигляді 10 % водних розчинів. Доза відновника залежить від вихідної концентрації Cr(VI) у стічній воді і значення рН. Швидкість і повнота реакцій відновлення Cr(VI) до Cr(III) також залежать від величини рН реакційної суміші. Найбільша швидкість реакцій відновлення досягається в кислому середовищі при рН = 2–2,5, що зазвичай вимагає додаткового підкислення стічних вод 10–15 % розчином сульфітної кислоти (можливо використання розчинів інших мінеральних кислот).

В якості реагентів-відновників можна також використовувати відходи металевого заліза (у вигляді сталевих стружки, скрапу і т.п.), або сульфат двовалентного заліза (феритний метод). У першому випадку підкислені до рН = 2 стічні води фільтрують через шар залізної стружки, що знаходиться в реакторі при постійному барботуванні повітрям. У другому випадку розчин сульфату заліза (у вигляді 10 % водного розчину) вводять у реактор, в який надходять стічні води. На відміну від солей сульфітної кислоти відновлення Cr(VI) до Cr(III) солями двовалентного заліза перебігає з досить високою швидкістю не тільки в кислому, але й в нейтральному і лужному середовищах за реакціями:



Тому в разі застосування сульфату заліза (II) в якості відновлювального реагенту попереднє підкислення стічних вод не потрібне, а для повного віднов-

лення Cr(VI) до Cr(III) необхідний лише незначний надлишок реагенту (близько 5 % від стехіометричної кількості) незалежно від вихідної концентрації Cr(VI) у стічних водах і величини рН. Недоліком використання сульфату заліза, а також залізовмісної суспензії за методом феритизації, як відновлювального реагенту в порівнянні з солями сульфідної кислоти, є більш ніж 4-кратне збільшення об'єму твердих осадів, що утворюються при подальшій нейтралізації, оскільки на 1 масову частину осаду гідроксиду хрому додатково утворюється 3,12 масових частин осаду гідроксиду заліза (III).

В якості реагентів для відновлення Cr(VI) до Cr(III) можна також застосовувати пероксид водню (в кислому середовищі), сірчистий газ, гідразин (в нейтральному або в слаболужному середовищі).

При обробці хромвмісних стічних вод на установках періодичної дії рекомендується використовувати два реактори, причому корисний об'єм кожного з реакторів слід приймати рівним розрахунковій годинній витраті стічних вод. При обробці стоків на установках безперервної дії корисну ємність реактора рекомендується приймати на рівні 30-хвилинної розрахункової витрати.

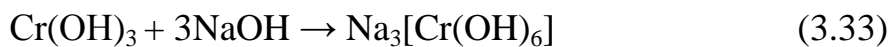
Після закінчення реакції відновлення Cr(VI) у кислому середовищі стічні води піддають процесу нейтралізації з метою осадження Cr(III) у виді гідроксиду за реакцією



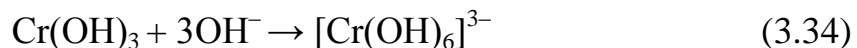
На установках безперервної дії нейтралізацію кислих вод, що містять Cr^{3+} , проводять після їх попереднього змішування з іншими кислими і лужними стічними водами гальванічного виробництва.

На установках періодичної дії хромвмісні стічні води нейтралізують окремо від стічних вод інших видів. Для нейтралізації зазвичай використовують вапняне молоко, у більш рідкісних випадках – соду та їдкий натр. Оптимальна величина рН для осадження $\text{Cr}(\text{OH})_3$ становить 8,5–9, при виході за ці межі розчинність $\text{Cr}(\text{OH})_3$ збільшується і, як наслідок, погіршується повнота вилучення

гідроксиду хрому з стічних вод. При $\text{pH} > 12$ амфотерний гідроксид Cr(III) в надлишку лугу утворює розчинні хроміти:



або



Принципову схему очищення виробничих хромвмісних стічних вод із початковою концентрацією Cr(VI) до 600 мг/л за реагентним методом подано на рис. 3.4.

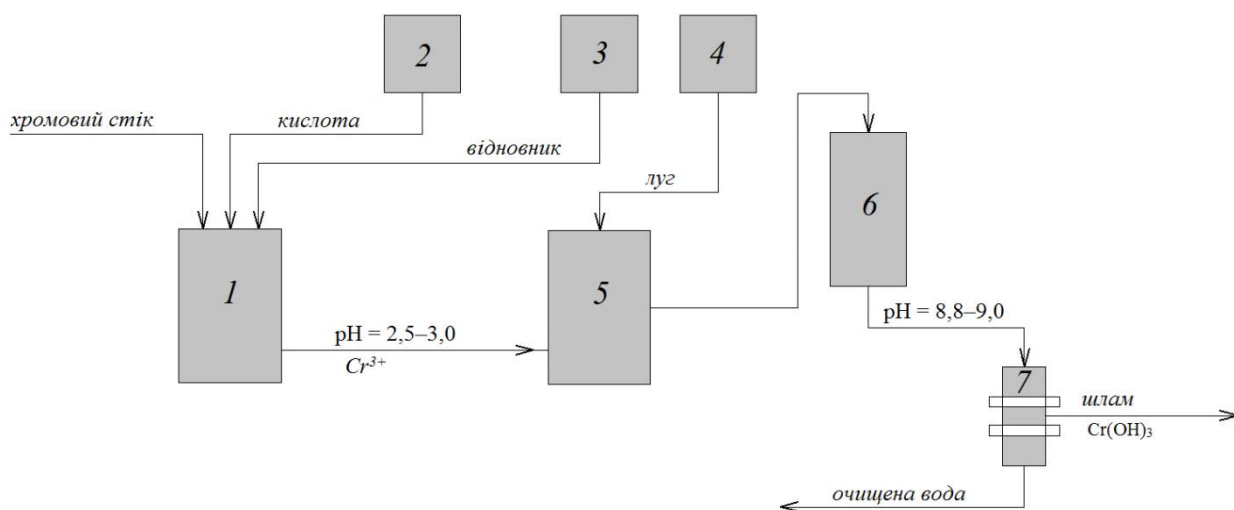


Рисунок 3.4 – Принципова схема очищення хромвмісних стічних вод за реагентним методом: 1 – реактор-накопичувач хромових стоків; 2 – дозатор кислоти; 3 – дозатор відновника (Na_2SO_3 , NaHSO_3 , FeSO_4 , Fe(OH)_2) ; 4 – дозатор лугу; 5 – реактор-нейтралізатор; 6 – відстійник; 7 – механічний фільтр

3.3. Електрокоагуляційний метод

Електрокоагуляція, як метод перетворення домішок у грубодисперсний стан, ґрунтується на безлічі фізико-хімічних процесів, що перебігають у рідині під впливом електричного струму:

- електростатична (поляризаційна) коагуляція – диполь-дипольна взаємодія колоїдних частинок за рахунок сил тяжіння, що виникають при накладенні електричного поля;
- електрохімічна коагуляція – взаємодія частинок при зміні їх заряду або товщини подвійного електричного шару за рахунок зміни фізико-хімічних властивостей розчину (рН і E_h) в міжелектродному об'ємі або в приелектродних шарах;
- електролітична коагуляція – взаємодія частинок при введенні потенціал-утворюючих іонів металів за рахунок електрохімічного розчинення електродів;
- гідродинамічна коагуляція – злипання частинок за рахунок збільшення числа їх зіткнень при перемішуванні рідини в електролізері (перемішування рідини може здійснюватися як продуктами електрохімічних реакцій, так і за рахунок конструктивних прийомів);
- концентраційна коагуляція – збільшення числа зіткнень частинок, що призводить до їх злипання, за рахунок підвищення локальних концентрацій частинок у міжелектродному об'ємі при їх транспортуванні, осадженні на електродах тощо.

Електрокоагуляційний метод застосовують в основному для очищення хромвмісних стічних вод.

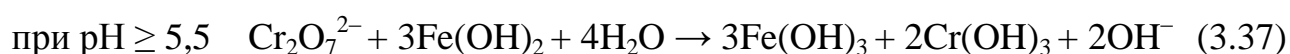
В результаті електролітичного розчинення сталевих анодів при $pH > 2$ утворення іонів Fe^{2+} відбувається за наступною схемою:



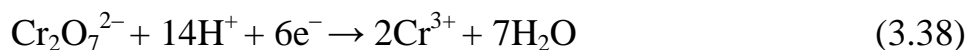
3. $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{адс})} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{водн})}$;
4. $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{водн})} \leftrightarrow \text{FeOH}^+ + \text{OH}^-$;
5. $\text{FeOH}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OH}^-$

Процес електрокоагуляції має наступні стадії: генерація іонів металу на поверхні електрода; міграція іонів металу з поверхні в об'єм розчину; утворення малорозчинних сполук металу з компонентами розчину; адгезія колоїдних частинок домішок і малорозчинних сполук, що утворилися.

Одночасно з цими процесами іони Fe^{2+} , а також гідроксид заліза (II) сприяють хімічному відновленню Cr(VI) до Cr(III) за реакціями:



Деяка кількість CrO_4^{2-} і $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - іонів відновлюється до іонів Cr^{3+} в результаті катодних процесів:



При електрохімічній обробці стічних вод відбувається їх підлугування, що сприяє коагуляції гідроксидів заліза (II) і (III) і хрому (III), а також гідроксидів інших важких металів, іони яких можуть міститися в стічних водах. Гідроксиди металів утворюють пластівці, на яких відбувається адсорбція інших домішок, що містяться в стічних водах. Приріст величини pH може становити 1–4 одиниці.

Спосіб найбільш доцільно застосовувати при початковій концентрації Cr(VI) в стічних водах менше 150 мг/л і вихідному солемісті понад 300 мг/л.

Присутні в стічних водах іони NO_2^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} при проведенні процесу електролізу викликають пасивацію поверхні анодів. Для активації ано-

дів додають хлорид натрію. Ультразвукове очищення електродів, вібрація, струшування, висока швидкість руху води в міжелектродному просторі при напірному режимі або за рахунок рециркуляції, однопоточна схема руху води, механічне очищення електродів скребками, продування міжелектродного простору газом, використання обертового розчинного електроду та інші заходи знижують небезпеку пасивації анодів.

Ступінь відновлення Cr(VI) до Cr(III) і тривалість обробки стоків залежать від інтенсивності розчинення залізних анодів, яка в свою чергу визначається кількістю пропущеної електрики.

Теоретична витрата електрики на відновлення 1 г Cr(VI) складає:

$$0,96 \times 3,22 = 3,08 \text{ (А·год)}, \quad (3.40)$$

де 0,96 – кількість електрики, що витрачається на розчинення 1 г металевого заліза, А·год; 3,22 – кількість Fe²⁺ в грамах, що необхідна для відновлення 1 г Cr(VI) відповідно до рівняння реакції.

Теоретичні витрати заліза і електрики для обробки 1 м³ стічної води з різною концентрацією Cr(VI) можна визначити виходячи з табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Теоретичні витрати заліза та електрики

Концентрація Cr(VI), г/м ³	Теоретичні витрати заліза, г/м ³	Теоретичні витрати електрики, А·год/м ³	Концентрація Cr(VI), г/м ³	Теоретичні витрати заліза, г/м ³	Теоретичні витрати електрики, А·год/м ³
1	3,22	3,08	10	32,2	30,8
2	6,44	6,16	20	64,4	61,6
3	9,66	9,24	30	96,6	92,4
4	12,88	12,32	40	128,8	123,2
5	16,10	15,40	50	161,0	154,0
6	19,32	18,48	60	193,2	184,8
7	22,54	21,56	70	225,4	215,6
8	25,76	24,64	80	257,6	246,4
9	28,98	27,72	90	289,8	277,2
10	32,20	30,80	100	322,0	308,0

Питомі витрати металевого заліза і витрати електрики для знешкодження відповідних іонів важких металів наведені в табл. 3.3. Витрати металевого заліза, необхідного для обробки стічних вод, визначаються вмістом катіону метала, для видалення якого має бути витрачено найбільшу кількість металевого заліза.

Таблиця 3.3 – Питомі витрати заліза та електрики

Метал	Витрати заліза, г/г металу, що видаляється зі стічних вод	Теоретичні витрати електрики, А·год/г металу, що видаляється зі стічних вод
Цинк (Zn^{2+})	2,5–3,0	2,3–2,88
Мідь (Cu^{2+})	3,0–3,5	2,88–3,36
Кадмій (Cd^{2+})	4,0–4,5	3,84–4,32
Нікель (Ni^{2+})	5,5–6,0	5,30–5,75

При обробці, наприклад, загального стоку гальванічного цеху, в якому вміст Cr(VI) значно перевищує вміст іонів інших важких металів, як правило, досягається високий ступінь очищення і від іонів цих металів при витраті електроенергії і металевого заліза в кількостях, необхідних тільки для видалення з стічних вод Cr(VI).

У тих випадках, коли в загальному стоці гальванічного цеху сполуки шестивалентного хрому переважають, досить високий ступінь очищення стічних вод від іонів важких металів досягається при початковій величині рН стічних вод, близькій до величини рН початку утворення відповідних гідроксидів металів, а також за умови переведення в розчин визначеної кількості металевого заліза.

На рис. 3.5 подано принципову схему електрокоагуляційного очищення стічних вод. Електрокоагулятор має дві секції: пластинчастий електролізер вертикального виконання з підведенням води, що очищається, від низу до верху і освітлювач.

Електроліз проводять при наступних параметрах: густина струму на аноді 0,6–1,5 А/дм² для концентрованих вод і 0,15–0,8 А/дм² для розбавлених (100 мг/л) стоків, напруга на електродах 12–24 В (при солемісті менше

500 мг/л), 6–12 В (при солевмісті більше 500 мг/л); тривалість 60–180 с; матеріал електродів – низьковуглецева сталь (марки Ст.3, Ст.4 та ін.); товщина електродів 3–8 мм; відстань між електродами 6–12 мм.

Процес електрокоагуляції може бути суттєво інтенсифікований при підвищенні температури оброблюваної води до 60–80 °С та анодній густині струму 2–2,5 А/дм². При цьому тверда фаза гідроксидів змінює свою структуру і набуває феромагнітних властивостей. При електрокоагуляції фторвмісних стічних вод застосовують алюмінієві електроди. Також розроблено конструкції електролізерів із засипними анодами з відходів металообробки.

Як освітлювач використовують відстійники, флотатори-відстійники, флотатори-освітлювачі. В електродній секції відбувається посилене насичення води бульбашками водню, що виділяється на електроді, тому в освітлювачі частина коагульованої твердої фази спливає на поверхню води, а частина осідає на дно. Для зменшення об'єму осаду і прискорення процесу освітлення в оброблювану воду додають розчин поліакриламід у кількості 30 мг/л.

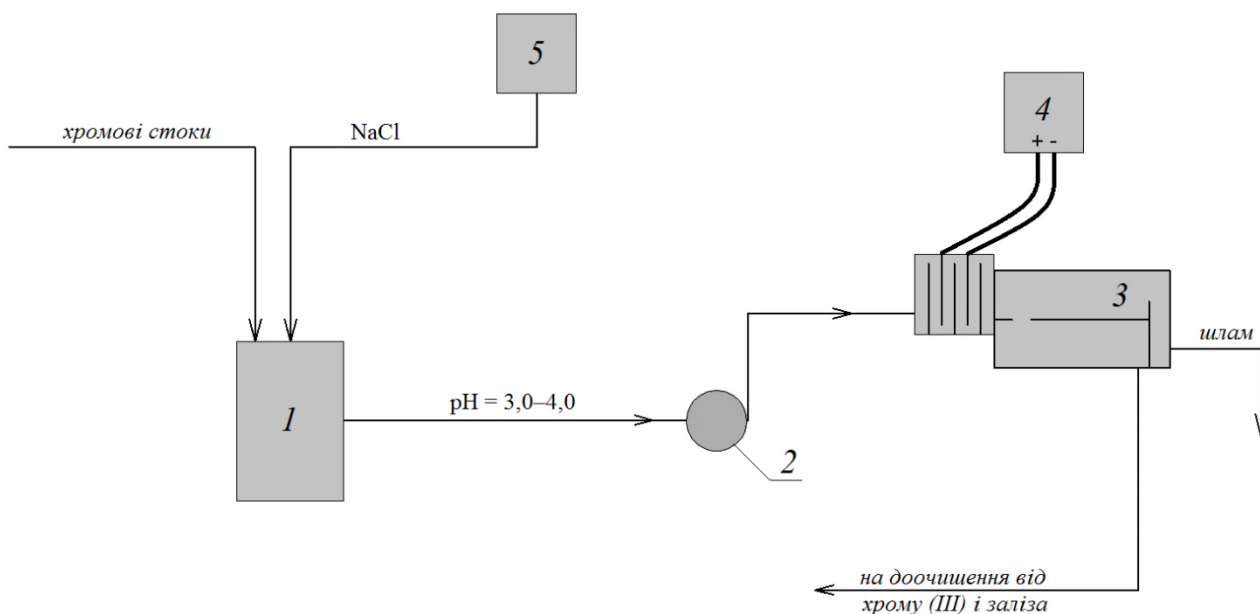


Рисунок 3.5 – Принципова схема електрокоагуляційного очищення:

1 – накопичувач хромвмісних стоків; 2 – насос; 3 – електрокоагулятор;
4 – випрямляч; 5 – дозатор розчину хлориду натрію

При дотриманні зазначених умов і вихідної концентрації кожного з іонів важких металів, що не перевищує 30 мг/л, ступінь очищення від них стічних вод становить 90–95 %. Після 24-годинного ущільнення об'єм осаду зменшується на 20–30 %, вологість його при цьому досягає 98,2–98,5 %.

При необхідності здійснюють доочищення стічних вод від іонів важких металів обробкою лужними реагентами (див. п. 3.2.3 – метод нейтралізації) з подальшою фільтрацією на піщаних або пінополістирольних фільтрах.

3.4. Гальванокоагуляційний метод

В основі принципу гальванокоагуляції лежать такі ж фізико-хімічні процеси, які становлять сутність електрокоагуляції. Відмінність даного методу від електрокоагуляції полягає в способі введення в оброблюваний стік іонів заліза, а також у відсутності електростатичної (поляризаційної) коагуляції, що виникає при накладенні електричного поля.

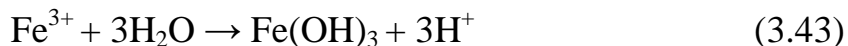
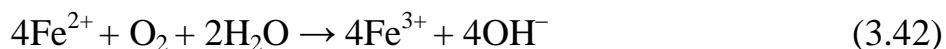
При гальванокоагуляційному очищенні стічні води пропускають через залізні стружки, змішані з коксом у співвідношенні 4:1 або з мідною стружкою у співвідношенні 2,5:1. В результаті контакту залізо-кокс або залізо-мідь утворюється гальванопара, в якій залізо є анодом. За рахунок різниці електрохімічних потенціалів залізо переходить у розчин без накладення струму від зовнішнього джерела струму:



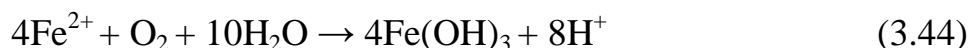
На катоді одночасно можуть перебігати реакції виділення водню, контактного осадження більш благородних, ніж залізо, металів та ін..

Процес гальванокоагуляції проводять у проточних обертових апаратах барабанного типу. При обертанні барабана завантаження стружки поперемінно то занурюється в стік, що протікає крізь нього, то опиняється на повітрі. В ре-

зультаті забезпечується окиснення киснем повітря двовалентного заліза до тривалентного за реакціями:



або сумарно



В процесі осадження гідроксиду заліза (III) відбувається ущільнення осаду амфотерного $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$:



У свою чергу сполуки заліза (III) при контакті з залізною струшкою відновлюються до сполук заліза (II), наприклад:



Таким чином, в стічній воді утворюються сполуки заліза (II) і (III), причому сполуки заліза (II) сприяють відновленню хрому (VI) до хрому (III) за реакціями:



а сполуки заліза (III) у вигляді гідроксидних сполук тривалентного заліза (лєпідокрокїту і гетиту) і оксидних (магнетиту Fe_3O_4 і гематиту Fe_2O_3) беруть участь у сорбції та коагуляції забруднень, а також у процесах феритоутворення.

Обертання барабану забезпечує постійне оновлення поверхні залізної стружки за рахунок тертя.

На рис. 3.6 подано принципову схему гальванокоагуляційного очищення.

Очищення стічних вод забезпечується одночасною дією декількох процесів, основними з яких є:

- відновлення шестивалентного хрому до тривалентного;
- контактне осадження металів на поверхні залізної стружки;
- коагуляція грубодисперсних домішок;
- утворення сполук включення (клатратів);
- утворення феритів;
- сорбція органічних речовин на новоутворених кристалоподібних сполуках заліза.

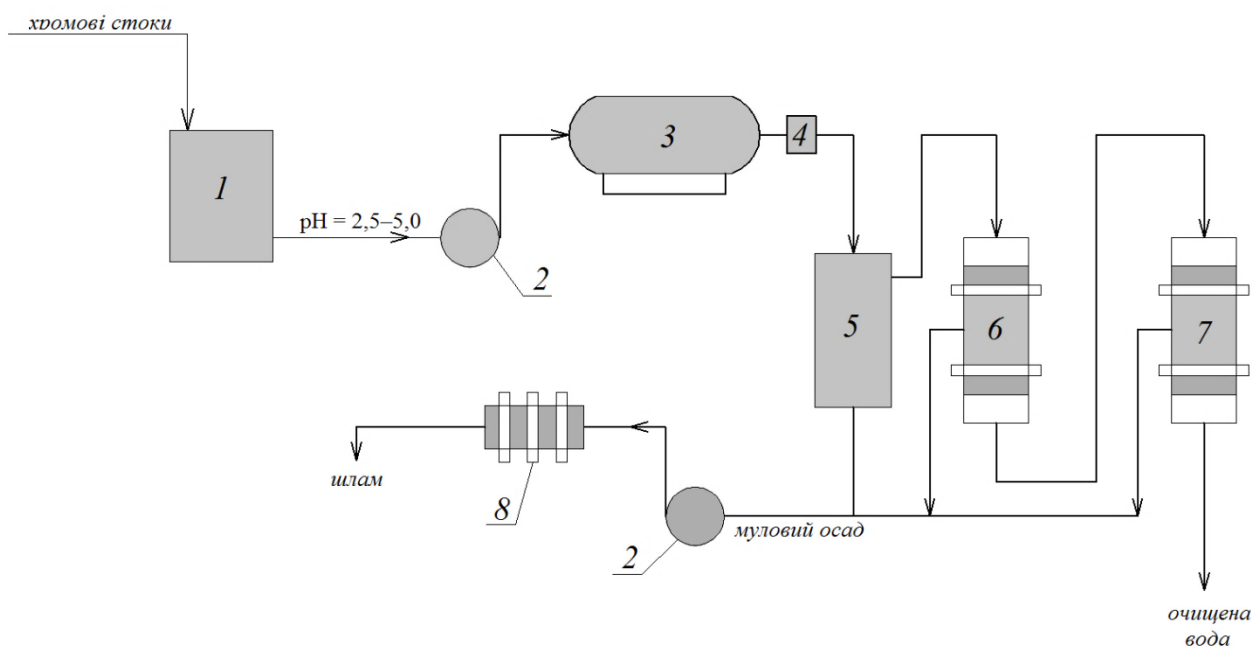


Рисунок 3.6 – Принципова схема гальванокоагуляційного очищення:

1 – накопичувач хромовмісних стоків; 2 – насос; 3 – гальванокоагулятор;

4 – уловлювач скрапу; 5 – відстійник; 6 – механічний фільтр;

7 – фільтр з плаваючим завантаженням; 8 – прес-фільтр

Важкі кольорові метали вилучаються у вигляді феритів. Найбільш ефективно вилучення міді, цинку, хрому (VI) і хрому (III) з сульфатних розчинів спостерігається при рН вихідних стоків 2,5–2,7, причому мідь і хром (III) ефективно вилучаються в широкому діапазоні вихідних концентрацій від 50 до 250 мг/л; хром (VI) – до 200 мг/л. Нікель найбільш ефективно вилучається при рН 3,5–3,7. Цинк і нікель добре вилучаються лише при низьких концентраціях: до 50 мг/л – цинк і до 100 мг/л – нікель. Кінцева концентрація іонів важких металів дорівнює 0,1–1,0 мг/л.

Сульфат-іон вилучається у вигляді складного сульфооксигідроксокомплексу заліза і в незначних кількостях у вигляді сульфату заліза. Невелика частина сульфат-іонів вилучається за рахунок відновлення S^{6+} до S^{2-} і виділення у вигляді малорозчинного сульфіді заліза (пирротину).

Кальцій вилучається приблизно на 50 % за рахунок формування мікрористалів $CaSO_4$ в адсорбційних шарах колоїдних міцел оксигідроксокомплексів заліза, а також у вигляді складного алюмосилікату – плагіоклазу $(Na,Ca)AlSi_3O_8$ (при використанні в якості завантаження замість залізної алюмінієвої стружки в суміші з коксом).

При гальванокоагуляційному очищенні витрати заліза становлять 0,2–1 кг на 1 м³ стоків, в залежності від рН оброблюваної води. В результаті очищення утворюється 0,4–1,5 кг залозистого відходу на 1 м³ стічних вод.

Для глибокого очищення стічних вод гальванокоагуляційний метод застосовують у поєднанні з подальшою обробкою вапняним молоком. Крім того стічна вода, яка пройшла обробку в гальванокоагуляторі, містить велику кількість завислих дрібнодисперсних твердих частинок, що погано піддаються відстоюванню і представляють собою, головним чином, ферити і частинки коксу.

Тому стоки перед скиданням їх у каналізацію піддають багатоступеневому очищенню від завислих часток: відстоюванню у відстійнику, фільтруванню через пористі матеріали і фільтри з плаваючим завантаженням. Отриманий осад із нижньої частини відстійника піддають фільтруванню на прес-фільтрах.

3.5. Іонообмінне очищення

При іонообмінному очищенні з стічних вод електрохімічних виробництв видаляють солі важких, лужних і лужноземельних металів, вільні мінеральні кислоти і луги, а також деякі органічні речовини.

Очищення стічних вод проводять за допомогою синтетичних іонообмінних смол (іонітів), що представляють собою практично нерозчинні в воді полімерні матеріали, що випускаються у вигляді гранул величиною 0,2–2 мм. У складі молекули іоніту є рухливий іон (катіон або аніон), здатний у певних умовах вступати в реакцію обміну з іонами аналогічного знаку заряду, що знаходяться у водному розчині (стічній воді).

Іонний обмін відбувається в еквівалентних відносинах та в більшості випадків є оборотним. Реакції іонного обміну перебігають внаслідок різниці хімічних потенціалів іонів, що обмінюються між собою. У загальному вигляді ці реакції можна представити таким чином:



Реакція перебігає до встановлення іонообмінної рівноваги. Швидкість встановлення рівноваги залежить від зовнішніх і внутрішніх факторів: гідродинамічного режиму рідини, концентрації іонів, що обмінюються між собою, структури зерен іоніту, його проникності для іонів. Процес перенесення речовини може бути представлений у вигляді декількох стадій: 1) перенесення іонів А з глибини потоку рідини до зовнішньої поверхні граничної рідкої плівки, що оточує зерно іоніту; 2) дифузія іонів через граничний шар; 3) перехід іонів через межу розділу фаз в зерно смоли; 4) дифузія іонів А всередині зерна смоли до іонообмінних функціональних груп; 5) власне хімічна реакція подвійного обміну іонів А і В; 6) дифузія іонів В всередині зерна іоніту до межі розділу фаз; 7) перехід іонів В через межу розділу фаз на внутрішню поверхню плівки рідини; 8) дифузія іонів В через плівку; 9) дифузія іонів В у глиб потоку рідини.

Швидкість іонного обміну визначається самою повільною з цих стадій – дифузією в плівці рідини або дифузією в зерні іоніту. Хімічна реакція іонного обміну відбувається швидко і не визначає сумарну швидкість процесу.

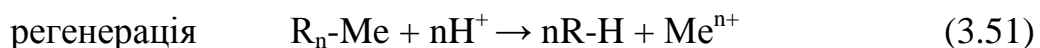
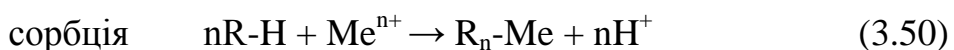
Відповідно зі здатністю обмінювати свої рухомі іони на катіони або аніони всі іоніти поділяють на дві групи: катіоніти та аніоніти. Розрізняють сильно- і слабокислотні катіоніти (в H^+ - або Na^+ - формі), сильно- і слабоосновні аніоніти (в OH^- - або сольовій формі), а також іоніти змішаного (амфотерного) типу. До сильнокислотних відносяться катіоніти, що містять сульфогрупи (SO_3H) або фосфорнокислі групи $[PO(OH)_2]$. До слабокислотних катіонітів – карбоксильні ($COOH$) і фенольні (C_6H_5OH) групи. Сильноосновні аніоніти містять четвертинні амонієві луки (R_3NOH), слабоосновні – аміногрупи різного ступеню заміщення ($-NH_2$; $=NH$; $=N$).

Іоніти випускають у вигляді порошку (розмір часток 0,04–0,07 мм), зерен (0,3–2,0 мм), волокнистого матеріалу, листів і плиток. Грубозернисті іоніти призначені для роботи в фільтрах із шарами значної висоти (1–3 м), порошкоподібні – з шарами висотою 3–10 мм.

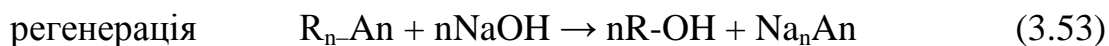
Іонообмінне очищення стічних вод зазвичай здійснюють шляхом послідовного фільтрування через катіоніти (в H^+ - формі) та аніоніти (в OH^- - формі). У деяких випадках для очищення водних розчинів застосовують іоніти в сольовій формі (наприклад, катіоніти в Na^+ - формі, аніоніти в Cl^- - формі). При наявності у воді аніонів сильних і слабких кислот аніоніювання ведуть в дві ступені, вилучаючи спочатку аніони сильних кислот на слабоосновних аніонітах, а потім – аніони слабких кислот на сильноосновних аніонітах.

В процесі очищення стічних вод відбувається насичення іонітів катіонами та аніонами за такими реакціями:

фільтр катіонітовий



фільтр аніонітовий



Поглиняльна здатність іонітів характеризується обмінною ємністю, яка визначається числом еквівалентів іонів, що поглинаються одиницею маси або об'єму іоніту. Розрізняють повну, статичну і динамічну обмінні ємності. Повна ємність – це кількість речовини, що поглинається, при повному насиченні одиниці об'єму або маси іоніту. Статична ємність – це обмінна ємність іоніту при рівновазі в даних робочих умовах. Статична обмінна ємність зазвичай менше повної. Динамічна обмінна ємність іонітів – це ємність до «проскакування» іонів у фільтрат, що визначається в умовах фільтрації. Динамічна ємність менше статичної.

Обмінна ємність сильнокислотних катіонітів та сильноосновних аніонітів по відношенню до різних іонів залишається постійною в широкому інтервалі значень рН. Обмінна ємність слабокислотних катіонітів і слабоосновних аніонітів у великій мірі залежить від величини рН і максимальна для перших у лужному середовищі ($\text{pH} > 7$), а для других – у кислому середовищі ($\text{pH} < 7$).

Іоніти в контакт з водою не розчиняються, але поглинають деяку кількість води і набухають. При набуханні об'єм іонітів збільшується в 1,5–3 рази. Ступінь набухання залежить від будови смоли, природи протилежних іонів та від складу розчину. Сильно набухають гелеподібні смоли, які мають питому обмінну поверхню 0,1–0,2 м²/г. Макропористі іоніти мають розвинену обмінну поверхню, яка дорівнює 60–80 м²/г. Синтетичні іоніти набухають у воді більше і мають велику обмінну ємність, ніж природні. Термін служби у синтетичних катіонітів значно більший, ніж у аніонітів. Це пояснюється низькою стабільністю груп, які в аніонітах виконують роль фіксованих іонів.

Насичені іоніти піддають регенерації, перед якою їх розпушують очищеною водою з інтенсивністю потоку 3–5 л/(с·м²). Регенерацію катіонітів здійснюють 2–8 % - ним розчином мінеральних кислот, регенерацію аніонітів відповідно – 2–6 % - ним розчином їдких лугів. Після регенерації проводять від-

мивання іонітів. Розчини, що утворюються при регенерації іонітів (елюати), піддають подальшій переробці з метою утилізації цінних хімічних продуктів або нейтралізації.

Основні характеристики деяких марок катіонітів і аніонітів наведено в табл. 3.4 і 3.5.

Таблиця 3.4 – Основні параметри катіонітів (ГОСТ 20298–74)

Марка катіоніту (сульфовугілля)	Розмір гранул іоніту, мм	Насипна густина товарного іоніту, т/м ³	Питомий об'єм набухлого іоніту, м ³ /т	Об'ємна ємність у динамічних умовах, г·екв/м ³	Допустима температура води, °С
СМ–1	0,3–0,8	0,65	–	–	60
СК–1	0,5–1,1	0,65	–	–	60
КУ–1	0,4–2	0,63–0,75	2,9–3,2	550	80
КУ–2–8	0,315–1,25	0,72–0,8	2,9	1850	120
КУ–2–20	0,315–1,25	0,8	2	1300	–
КУ–23	0,315–1,25	0,72	4,3	1100	120
КБ–4	0,315–1,5	0,55–0,72	3	2000	120
КБ–4П–2	0,315–1,5	0,7–0,8	2,8	2500	150
КБ–4–ЮП	0,315–1,5	–	3,3	1800	–

Таблиця 3.5 – Основні параметри аніонітів (ГОСТ 20301–74)

Марка аніоніту	Фракційний склад набухлого іоніту, мм	Насипна густина товарного іоніту, т/м ³	Питомий об'єм набухлого іоніту, м ³ /т	Об'ємна ємність у динамічних умовах, г·екв/м ³	Допустима температура води, °С
АН–2ФН	0,4–4,2	0,65–0,68	3,2	1750	40
АН–18–8	0,4–1,25	0,68	2,5	650	70
АН–18П	0,355–1,5	–	3,5	–	70
АН–22	0,315–1,25	0,79	2,8	1000	100
АН–31	0,4–1,2	0,7–0,8	3,2	1260	100
АН–221	0,315–1,25	0,83	3,9	860	100
АН–251	0,63–1,6	0,43–0,46	3,6	–	120
ЕДЕ–10П	0,4–1,8	0,6–0,7	3,45	1160	45
АВ–17–8	0,355–1,25	0,74	2,9	900	90
АВ–17–84С	0,4–1,25	–	3,3	900	90
АВ–29–12П	0,355–1,5	–	3,6	700	40

Принципово можливі три варіанти іонообмінного очищення стічних вод електрохімічних виробництв:

- 1) очищення стічних вод, що утворюються в окремих технологічних процесах – локальне очищення;
- 2) очищення загального стоку окремого цеху або ділянки;
- 3) очищення стічних вод, підданих попередньому знешкодженню за допомогою хімічних реагентів для видалення з них мінеральних солей.

На рисунку 3.7 подано принципову схему очищення промивних і стічних вод іонообмінним методом при початковій концентрації іонів важких металів до 300 мг/л.

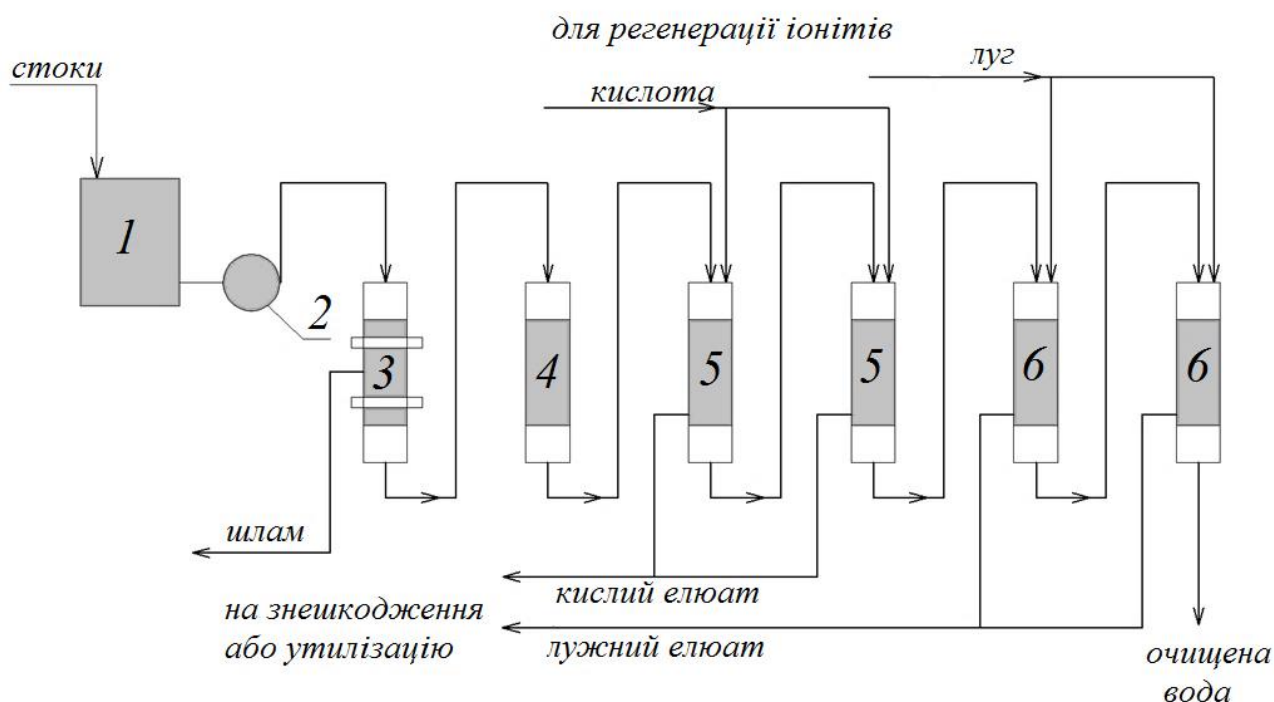


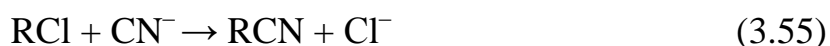
Рисунок 3.7 – Принципова схема очищення промивних і стічних вод іонообмінним методом: 1 – накопичувач стоків; 2 – насос; 3 – механічний фільтр; 4 – сорбційний фільтр; 5 – катіонітові фільтри; 6 – аніонітові фільтри

З економічної точки зору найбільш доцільним є іонообмінне очищення не загального стоку цеху, а локальна очистка. В цьому випадку переробка і повер-

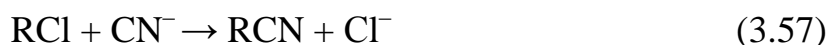
нення у виробництво концентрованих розчинів, що утворюються при регенерації іонітів і містять різні хімічні продукти, викликає найменші труднощі.

Іонообмінний метод можна застосовувати в основному для очищення стічних вод із загальним солевмістом до 3 г/л. Збільшення вмісту солі води знижує економічність способу через зниження тривалості циклу роботи іонітів і підвищення витрати хімікатів на їх регенерацію.

Прості і комплексні ціаніди вилучають на аніонітах: стічні води з лужною реакцією обробляють аніонітами в сольовій формі, нейтральні і слабокислі води – аніонітами в гідроксидній і сольовій формі. Поглинання ціанідів із лужних стічних вод аніонітами в сольовій формі (наприклад, в Cl^- - формі) відбувається за такими реакціями обміну:



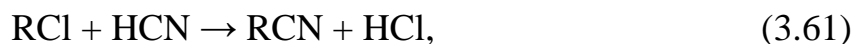
Сорбція ціанідів із нейтральних і слабокислих середовищ аніонітами в сольовій формі відбувається відповідно за рівняннями:



а поглинання аніонітами в гідроксильній формі відбувається за рівняннями:



При сорбції ціанідів смолами в сольовій формі з нейтральних або слабкислих стоків одним із продуктів реакції обміну є синильна кислота:



яка повністю зрушує рівновагу обміну вліво, і взаємодії між аніоном і синильною кислотою не відбувається. У той же час сорбція ціанідів із нейтральних або слабокислих середовищ аніонами в гідроксильної формі йде з утворенням води, тому ємність аніонітів у гідроксильної формі вище, ніж у сольовій. При високому значенні рН вихідну воду перед подачею на аніоніт піддають Н - катіоніюванню.

Сильноосновний аніоніт регенерують 5–10 % - ним розчином їдкого натру або хлоридом натрію. Регенерація відбувається в повному обсязі (прості ціаніди десорбують на 80–90 %, а комплексні – на 42–78 %). Для більшої повноти процесу потрібні значно вищі витрати розчинів для регенерації.

3.6. Метод електрофлотації

При електрофлотації електролітичне отримані газові бульбашки, які спливають в об'ємі рідини, взаємодіють із частинками забруднень, в результаті чого відбувається їх взаємне злипання, обумовлене зменшенням поверхневої енергії частки, що флотується, і бульбашки газу на кордоні розділу фаз «рідина – газ». Густина агрегатів, які утворюються, менше густини води, що обумовлює їх транспорт на поверхню рідини і накопичення там флотошламу, який періодично видаляється з апарату.

Фізико-хімічні процеси, які відбуваються в електрофлотаційних апаратах очищення води, включають в себе електролітичну генерацію газових бульбашок, адгезію газових бульбашок і частинок забруднень, транспортування агрегатів, що утворилися, а саме «бульбашка газу – частка забруднення» на поверхню рідини, яка оброблюється.

Важливою і часто визначальною стадією електрофлотаційного процесу є адгезія газових бульбашок і частинок забруднень, яка відбувається на молекулярному рівні. Зближення бульбашки і частинки здійснюється під дією зовніш-

ніх гідродинамічних сил, а коли відстань між ними зменшується до 106 мм, починають діяти молекулярні сили. При цьому акт прилипання частинки до бульбашки супроводжується різким зменшенням поверхневої енергії приграничних шарів і виникненням сил, які прагнуть зменшити поверхню змочування.

Процес флотації перебігає тим успішніше, чим більше загальна поверхня газових бульбашок і чим більше площа контакту їх з частинками, що флотуються. У системах з однаковим ступенем газонаповнення рідини сумарна поверхня більш дрібних бульбашок буде більше, а відстань між частинками і бульбашками менше, що підвищує ймовірність їх зіткнення.

Основну роль у процесі електрофлотації виконують бульбашки водню, що виділяється на катоді. Розмір та інтенсивність утворення бульбашок водню залежать від складу і температури оброблюваної рідини, поверхневого натягу на межі поділу фаз «електрод – розчин», матеріалу електродів, їх форми і шорсткості, густини струму. Змінюючи перераховані параметри, можна регулювати розмір та інтенсивність виділення бульбашок газів при електролізі, тобто коригувати, в залежності від характеру забруднень, технологічний процес очищення води.

Розмір бульбашок газу, які виділяються на електродах, залежить від співвідношення сил, що впливають на бульбашки в момент їх утворення і зростання поверхневого натягу і гідростатичних сил. Чим більший розмір бульбашки, тим більший розмір периметра, за яким бульбашка утримується на поверхні електрода, в той же час тим більше сила, що виштовхує, пропорційна в основному об'єму бульбашки. Відрив бульбашки від поверхні електрода відбувається тоді, коли сила гідростатичного підняття перевищує утримуючу силу поверхневого натягу.

Надлишок іонів OH^- у прикатодному шарі за рахунок надання бульбашкам водню негативного заряду сприяє відштовхуванню бульбашок від поверхні електрода. Чим вище напруженість електричного поля і величина заряду електрода, тим більше сили, що відривають бульбашку від електрода, і тим дрібніше самі бульбашки. Чим більша нерівномірність поверхні електрода, тим біль-

ше нерівномірність електричного поля – на виступах, кутах, дроті з малим радіусом, спостерігається велика напруженість поля, підвищена густина струму, що забезпечує швидке зростання і відрив дрібних бульбашок.

Ступінь насичення рідини бульбашками водню прямо пропорційна катодній густині струму і обернено пропорційна густині бульбашок водню та їх радіусу (а, значить, і швидкості їх підйому):

$$C_k = \frac{3}{4} \left[\frac{A_e \cdot t_e \cdot j_k}{\pi \cdot r_n^3 \cdot \rho_n \cdot H_\phi} \right], \quad (3.62)$$

де: C_b – концентрація бульбашок водню в електрофлотаційній установці; A_e – електрохімічний еквівалент водню; t_e – тривалість електролізу; j_k – катодна густина струму; r_n – середній радіус бульбашки водню; ρ_n – густина бульбашки водню; H_ϕ – висота шару оброблюваної рідини над електродним блоком.

Однак при густині струму, що перевищує оптимальне значення, ефект флотації може знижуватися, що пояснюється порушенням оптимального гідродинамічного режиму спливання флотаційних комплексів при надлишку газових бульбашок. Внаслідок цього відбувається руйнування пінного шару і «вторинне забруднення» очищеної води. Оптимальна густина струму залежить від фізико-хімічних властивостей системи і зазвичай при очищенні стічних вод від нерозчинних домішок не перевищує 3 А/дм².

Оптимальній густині струму відповідає оптимальна висота шару оброблюваної рідини. Якщо в електрофлотаційному апараті рідина оброблюється в шарі, висота якого менше оптимальної, то відповідно зростають питомі витрати електроенергії. Збільшення висоти шару понад оптимальною не впливає на питомі витрати електроенергії, а призводить до того, що в установці виникає додатковий об'єм, розташований між піною та оптимальним рівнем. Цей об'єм не може раціонально використовуватися, так як прилипання газових бульбашок до частинок відбувається, головним чином, у шарі рідини оптимальної висоти. Таким чином, загальна робоча висота електрофлотаційної установки повинна ви-

значатися як сума двох величин: оптимальної висоти шару оброблюваної рідини і висоти шару піни.

Швидкість електрофлотації в значній мірі залежить від температури оброблюваної рідини. Підвищення температури сприяє зменшенню перенапруги виділення водню приблизно на 2–3 мВ на кожен градус, з підвищенням температури від 20 °С до 80 °С воно знижується для більшості металів на 30–40 %. При цьому зменшується в'язкість рідини і поверхневий натяг на межі фаз, що інтенсифікує процес електрофлотації.

Схеми електрофлотаційних установок подано на рис. 3.8.

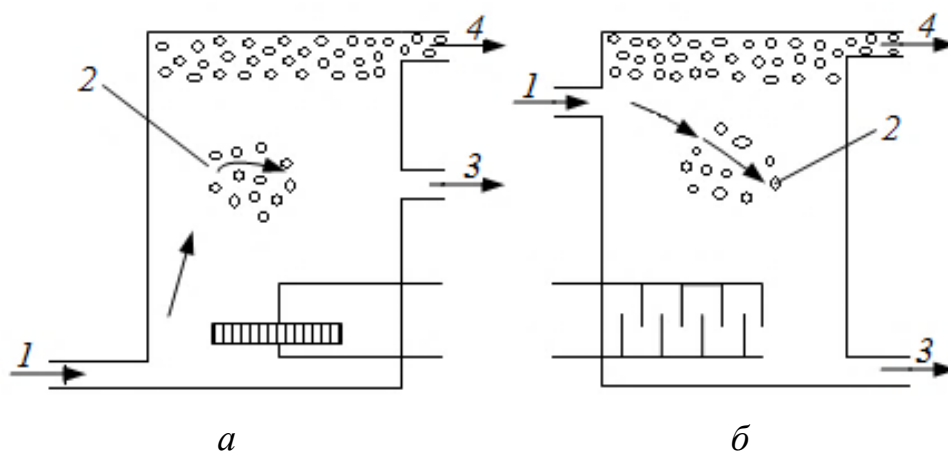


Рисунок 3.8 – Схеми електрофлотаційних установок:
прямого потоку (а); зворотного потоку (б); 1 – подача забрудненої води;
2 – електроди; 3 – випуск очищеної води; 4 – випуск шлаку

Електрофлотаційні апарати випускають двох типів: безреагентний електрохімічний модуль очищення та електрохімічний модуль глибокої доочистки стічних вод.

Безреагентний електрохімічний модуль призначений для очищення стічних вод від іонів важких кольорових металів. Модуль складається з електрокоректору рН, двохсекційного електрофлотатору, допоміжних ємностей для промивної й очищеної води, дозуючих насосів.

Робота модуля заснована на процесах утворення дисперсної фази нерозчинних гідроксидів важких металів та їх електрофлотації.

Промивна вода, що містить іони Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} індивідуально або в суміші, подається в катодну камеру електрокоректора рН, де за рахунок електролізу води виділяється водень і відбувається підлогування середовища до рН гідратуутворення важких металів. В анодній камері, відокремленої від катодної мембраною, відбувається накопичення аніонів SO_4^{2-} , Cl^- та інших, за рахунок чого відбувається знесолення води.

В електрофлотаційній камері відбувається електрофлотація гідроксидів металів у вигляді флотошламу.

Очищення від Cr(VI) проводиться після відновлення сполук до Cr^{3+} . Очищення ціанвмісних стоків здійснюється після окиснення ціану.

Установка працює в безперервному режимі і забезпечує вилучення іонів металу у виді гідроксиду, доведення рН до оптимальних значень, отримання аноліту для переробки флотошламу. Флотошлам видаляється з електрофлотора пінозбірним пристроєм. При локальному очищенні стічних вод можливе повторне використання вилученого гідроксиду металу на коригування та приготування електроліту основної ванни або для переробки електролізом на метал.

За допомогою такого модуля очищають стічні води з початковою концентрацією іонів важких металів не більше 300 мг/л до кінцевої концентрації іонів не більше, ніж 1,0 мг/л. Використання модуля дозволяє відмовитися від реагентного господарства, що включає реактори, відстійники, фільтри. Модуль легко поєднується з будь-яким іншим очисним обладнанням.

Електрохімічний модуль глибокого доочищення призначений для глибокого доочищення стічних вод (після реагентного, електрокоагуляційного та інших методів попереднього очищення стічних вод) від іонів Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} та ін. при будь-якому співвідношенні компонентів у присутності різних аніонів.

Робота модуля заснована на електрофлотаційному витяганні малорозчинних сполук важких кольорових металів, в основному у вигляді фосфатів, індивідуально або в суміші при рН 7–10 за рахунок їх флотації бульбашками водню і кисню. Використання нерозчинних анодів із титану з оксидним покриттям забезпечує високу якість очищення і не призводить до вторинного забруднення води. Флотошлам видаляється з електрофлотатора пінозбірним пристроєм.

Модуль включає в себе двосекційний електрофлотаційний апарат, допоміжні ємності для флокулянта і реагента, дозуючі насоси.

Залишкова концентрація за іонами важких кольорових металів становить не більше 0,01 мг/л (при початковій – не більше 1,0 мг/л), дисперсним речовинам – 0,5–1,0 мг/л.

На рис. 3.9 подано технологічну схему очищення стічних вод гальванічного цеху з подальшим скидом очищеної води в систему міської каналізації або з поверненням для використання на технічні потреби підприємства.

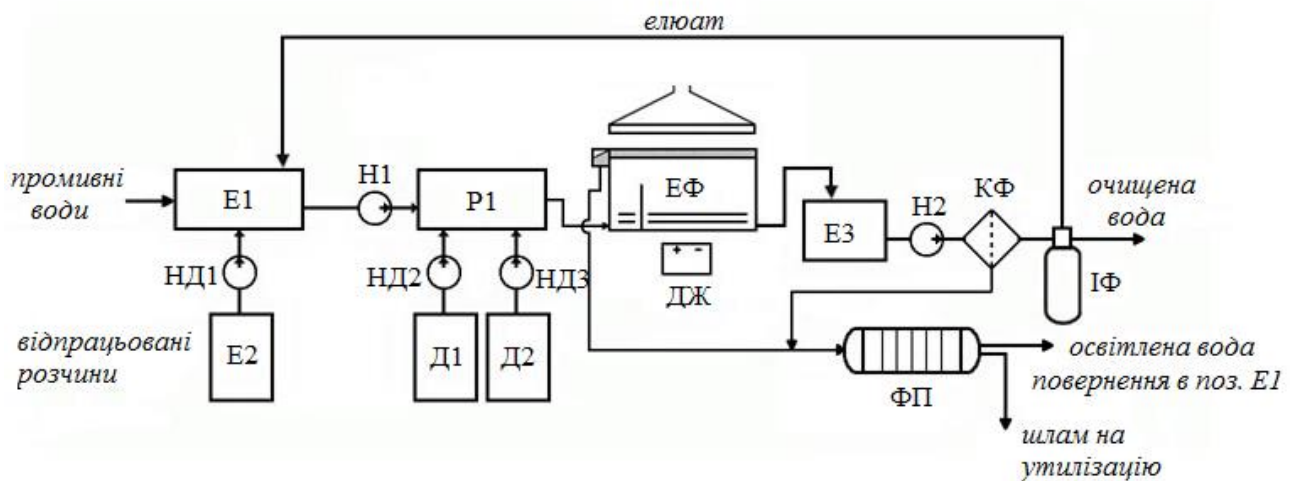


Рисунок 3.9 – Технологічна схема очищення стічних вод:

E1, E2, E3 – накопичувальні ємності; Н1, Н2 – насоси; Д1, Д2 – ємності приготування розчину реагенту; НД1, НД2, НД3 – дозуючі насоси;

Р1 – реактор змішування; ЕФ – електрофлотаційний модуль;

ДЖ – джерело живлення електрофлотаційного модуля; ФП – фільтр-прес;

КФ – кварцовий фільтр; ІФ – іонообмінний фільтр

Дана система очищення стічних вод рекомендується для використання при проектуванні нових очисних споруд або реконструкції і модернізації діючих станцій водоочищення з метою підвищення їх економічної ефективності та екологічної безпеки.

Система працює наступним чином: промивні та стічні води гальванічного виробництва подаються в накопичувальну ємність E1. З ємності E1 стоки насосом Н1 подаються в реактор Р1. У реактор Р1 для попередньої обробки стічних вод дозаторами НД2 і НД3 дозуються реагенти: розчин лугу і флокулянт. Із реактора Р1 стоки надходять до електрофлотатора ЕФ, в якому здійснюється витяг гідроксидів важких металів, нафтопродуктів і ПАР. Із накопичувальної ємності E2 в ємність E1 дозатором НД1 дозуються відпрацьовані технологічні розчини. З електрофлотатора очищена вода надходить у збірну ємність E3. Освітлена вода зі збірної ємності E3 подається насосом Н2 на механічний фільтр КФ, і далі на іонообмінний фільтр ІФ, в якому методом іонного обміну відбувається вилучення слідів концентрацій іонів важких металів до регіональних вимог ГДК по скидах. Після цього очищена вода скидається в каналізацію або може бути частково повернута в технологічний цикл на повторне використання для технічних потреб підприємства. Шлам подається для зневоднення на фільтр-прес ФП. Зневоднений шлам вологістю не більше 70 % утилізується.

3.7. Метод електродіалізу

Електродіалізатори застосовують для виділення зі стічних вод або інших рідин розчинних речовин. Електродіаліз відрізняється від звичайного електролізу тим, що між електродами встановлюються напівпроникні перегородки (мембрани), розміри пор яких допускають проникнення крізь них іонів розчинених речовин, але перешкоджають проходженню більш великих частинок, що показано на рис. 3.10. Тоді за рахунок упорядкування руху іонів у анодному відділенні накопичуються аніони розчинених речовин, а у катіонному – катіо-

ни, і тим самим досягається необхідне обезсолення води. З утворених концентрованих розчинів проводиться регенерація цінних речовин.

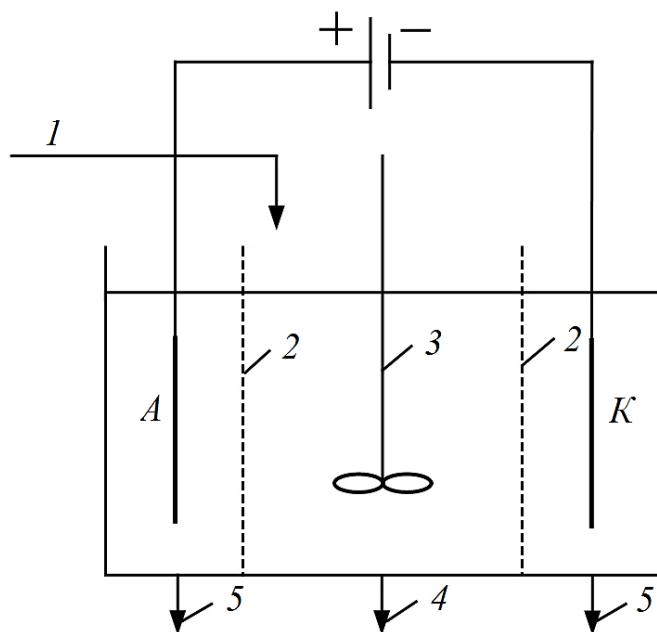


Рисунок 3.10 – Електродіаліз: 1 – подача стічної води (рідини);
2 – напівпроникні перегородки (мембрани); 3 – мішалка;
4 – випуск очищеної рідини; 5 – випуски концентрованих розчинів

Ефективність роботи електродіалізаторів підвищується при улаштуванні перегородок з іонітових матеріалів, які представляють собою плівки, виготовлені на основі полімерних матеріалів із доданням порошків іонообмінних смол.

Відділяючи анодну камеру аніонопроникною перегородкою, а катодну – катіонопроникною, запобігають надходженню іонів з електродних камер в центральну частину апарату і скорочують витрати струму на повторне перенесення іонів із центральної частини.

Метод електродіалізу доцільно застосовувати для очищення локальних стоків. Це дає можливість використовувати в рециклі не тільки очищену воду, а й сконцентровані речовини: кислоту, луг. Промивні води при наявності механічних домішок направляються на фільтр, заповнений активованим вугіллям, а за відсутності домішок – відразу до електродіалізатора.

Електродіалізатор розділяється катіонітовими й аніонітовими мембранами, що чергуються між собою й утворюють концентруючі (ропні) і знесолювальні (діелюатні) камери, які також саме чергуються між собою. Через таку систему пропускають постійний струм, під дією якого катіони, рухаючись до катода («-»), проникають через катіонітові мембрани, але затримуються аніонітовими, а аніони, рухаючись в напрямку анода («+»), проходять через аніонітові мембрани, але затримуються катіонітовими.

В результаті цього з одного ряду камер, наприклад, з ряду парних камер, іони обох знаків виводяться в суміжний, непарний, ряд камер. Таким чином, відбувається очищення забрудненої іонами води, яка з парних камер збирається в один потік, а сконцентровані солі з непарних камер – в інший потік. Схему процесу електродіалізу подано на рис. 3.11.

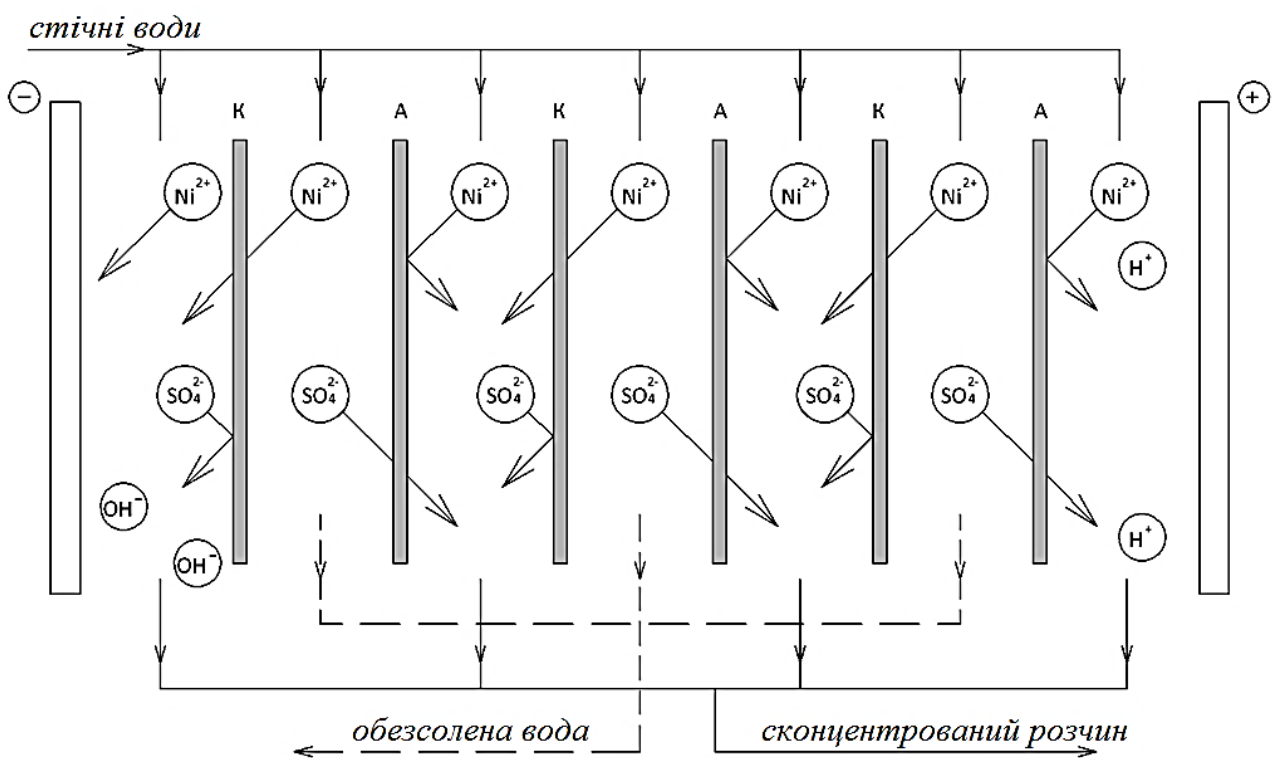


Рисунок 3.11 – Схема процесу електродіалізу:

К – катіонітові мембрани, А – аніонітові мембрани; (-) – катод, (+) – анод.

Найбільший вихід за струмом, а отже, і найменші затрати електроенергії на очищення досягаються в багатокамерних електродіалізаторах, які розділяють по чергово катіонітовими й аніонітовими перегородками. На рис. 3.12 подано принципову схему електродіалізного очищення промивних і стічних вод. Катоди в електродіалізаторі виготовляють із нержавіючої сталі або титану, аноди – з платинованого титану або графіту. Аніонітові й катіонітові мембрани марок МА-40 і МК-40 випускаються серійно.

Очищення стічних вод в електродіалізаторі проводять за такими умовами: величина рН стічної води 4–9; початкова концентрація іонів важких металів до 100 мг/л; кінцева концентрація іонів важких металів до 0,1 мг/л; солевміст у стічній воді 100–5000 мг/л; густина струму 0,8–1,8 А/дм²; швидкість потоку 0,5–0,7 л/хв; температура 18–30 °С.

Періодично електродіалізний комплекс промивають сульфатною кислотою. Ця операція дозволяє утримувати електродіалізатор у працездатному стані та уникати надмірного електроопору від утворення плівки солей на мембранах.

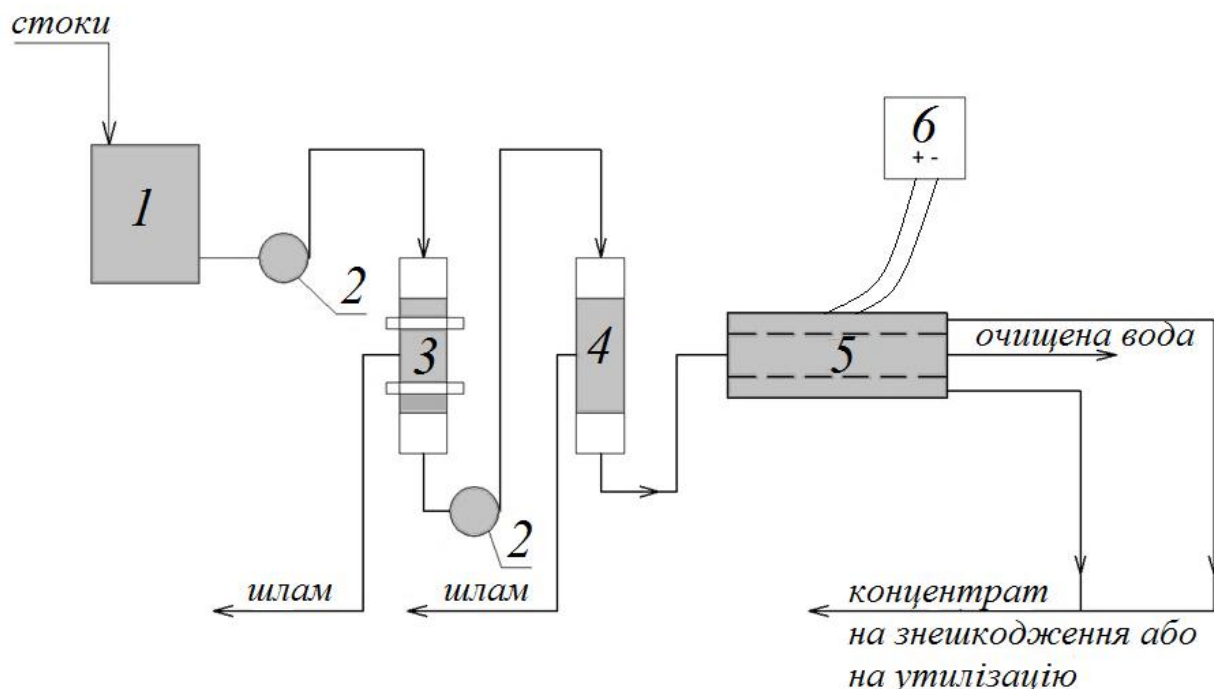


Рисунок 3.12 – Принципова схема електродіалізного очищення промивних і стічних вод: 1 – накопичувач стоків; 2 – насос; 3 – механічний фільтр; 4 – сорбційний фільтр; 5 – електродіалізатор; 6 – випрямляч

За схемою подачі рідини електродіалізатори бувають проточними – коли вода обезсолюється до заданої величини за один прохід, і циркуляційними – коли частково обезсолена вода повертається в електродіалізатор і циркулює стільки часу, доки не буде досягнутий необхідний ступінь обезсолювання.

В процесі електродіалізу відбувається зміна рН в електродних відділеннях. В катодному – вода підлужується, в анодному – підкислюється. В ряді випадків це явище може мати самостійне технологічне значення і використовуватися як засіб електрохімічного регулювання з метою досягнення необхідних результатів очищення стічних вод. Так, при надходженні в катодне відділення катіонів, здатних утворювати важкорозчинні гідроксиди металів, там утворюються їх кристали або пластівці, які можуть флотуватися за рахунок виділеного водню. Внаслідок цього зі стічної рідини можна виділити тільки певну групу розчинених речовин, що має особливе значення при регенераційному очищенні стоків. Такий спосіб очищення розглядається як хімічне осаджування без додавання реагентів-осаджувачів.

3.8. Метод зворотного осмосу та ультрафільтрації

Процеси зворотного осмосу та ультрафільтрації засновані на здатності молекул води проникати через напівпроникні мембрани. Схему умов виникнення зворотного осмосу показано на рис. 3.13. Осмос – мимовільний перехід води в розчин (наприклад, стічні води), відокремлений від нього напівпроникною мембраною, коли з боку води виникає осмотичний тиск (рис. 3.13 (а)). Рівень розчину підвищується до тих пір, поки різниця в рівнях не врівноважує осмотичний тиск (рис. 3.13 (б)). При додаванні до розчину тиску (p), що перевищує осмотичний тиск (π), виникає зворотний струм води через напівпроникну мембрану. При цьому з протилежного боку мембрани можна отримати очищену воду.

На рис. 3.13 (в) представлено процес виникнення зворотного осмосу. Це явище призводить до того, що зі стоків видаляється вода, а в стоках концен-

труються іони важких металів та інші забруднення. Цей механізм є справедливим як для зворотноосмотичних (гіперфільтраційних), так і для ультрафільтраційних установок. Відмінність полягає в практичній реалізації цих методів. При зворотному осмосі відокремлюються частинки (молекули, гідратовані іони), розміри яких порівнянні з розмірами молекул води (діаметр 0,0001–0,001 мкм). У зворотноосмотичних установках використовують напівпроникні мембрани товщиною 0,1–0,2 мкм із порами 0,001 мкм під тиском 6–10 МПа. При ультрафільтрації розмір відокремлюваних часток на порядок більше (діаметр частинок 0,001–0,02 мкм). В ультрафільтраційних установках застосовують напівпроникні мембрани з порами 0,005–0,2 мкм під тиском 0,1–0,5 МПа.

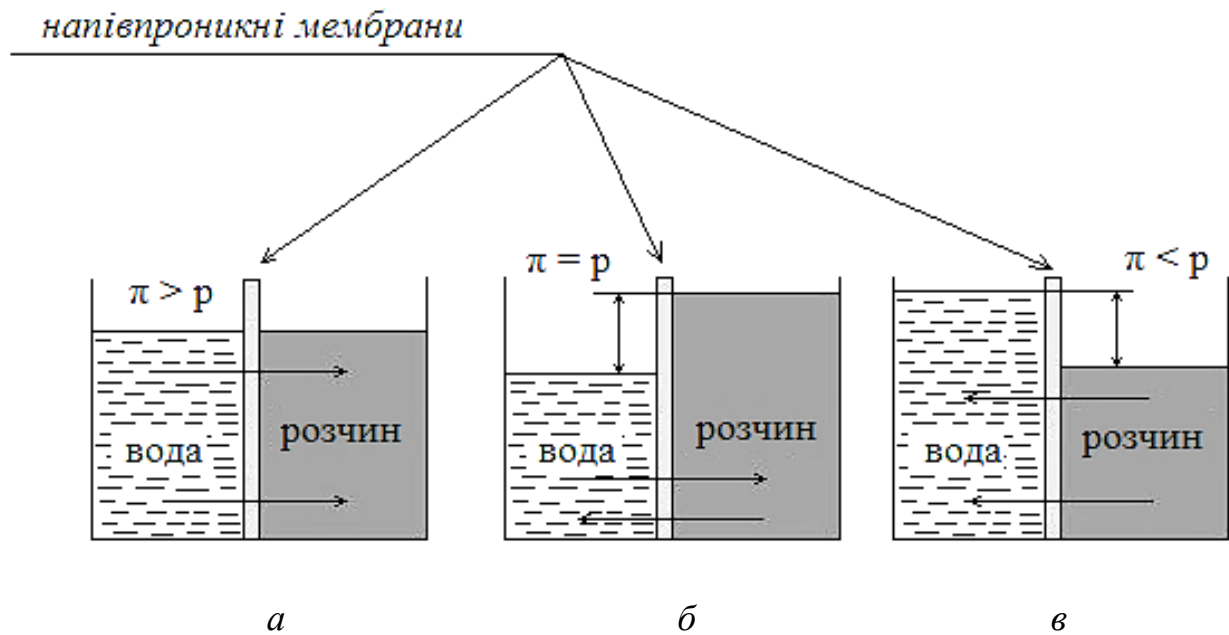


Рисунок 3.13 – Схема умов виникнення зворотного осмосу
(стрілки показують напрямок руху води):
осмос (*a*); рівновага (*б*); зворотний осмос (*в*)

Запропоновано декілька варіантів механізму зворотного осмосу. За одним із них мембрани збирають воду, яка в тонкому шарі на поверхні мембрани не має розчинюючої здатності. Якщо товщина шару адсорбованих на поверхні мембрани (в тому числі і на внутрішній поверхні пор) молекул води становить половину або більше діаметра пор мембрани, то під тиском через пори буде

проходити тільки чиста вода, незважаючи на те, що розмір багатьох іонів менше, ніж діаметр пор. Проникненню таких іонів через пори перешкоджає гідратна оболонка, що показано на рис. 3.14. Розмір гідратних оболонок різний у різних іонів. Якщо товщина адсорбованого шару молекул води менше половини діаметра пор, то разом з водою через мембрану будуть проникати і розчинені речовини.

Для ультрафільтрації запропоновано інший механізм розподілу. Розчинені речовини затримуються на мембрані тому, що розмір молекул цих речовин більше, ніж розмір пор, або внаслідок тертя молекул об стінки пор мембрани. Насправді в процесі зворотного осмосу та ультрафільтрації мають місце більш складні явища.

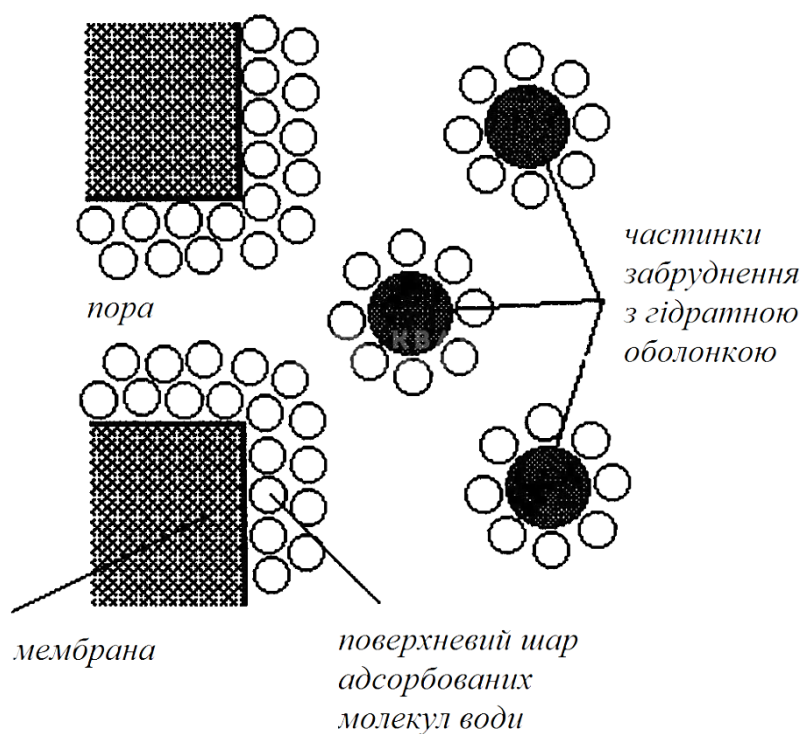


Рисунок 3.14 – Схема механізму зворотного осмосу

Найбільшого поширення набули мембрани з ацетилцелюлози, стійкі при тисках до 10 МПа, температурах 0–30 °С, рН 3–8. При 50 °С ацетилцелюлозні мембрани руйнуються. Найбільш перспективними є мембрани марки УАМ для

ультрафільтрації та марки МГА для гіперфільтрації. За кордоном, зокрема у Великобританії, поширені три основних типи матеріалів мембран: різновиди ацетату целюлози, поліамідний полімер і складні композиційні мембрани, які представляють собою тонкі плівки поліаміду, що накладаються на пористий полімерний субстрат, наприклад полісульфон. При очищенні промислових стоків гальванічних виробництв використовуються мембрани на основі акрилового сополімеру з додаванням нейлону для збільшення міцності. Мембрани з ацетату целюлози і композиційні мембрани застосовуються у вигляді плоских листів, тоді як поліамідні мембрани – у вигляді тонких порожнистих волокон.

Процес мембранного розподілу залежить від тиску, гідродинамічних умов і конструкції апарату, природи і концентрації забруднень у стічних водах, а також від температури. Збільшення концентрації розчину призводить до зростання осмотичного тиску розчинника, підвищенню в'язкості розчину і зростання концентраційної поляризації, тобто до зниження проникності та селективності.

Зворотний осмос рекомендується використовувати при наступній концентрації стоків: для одновалентних солей – не більше 5–10 %; для двовалентних – 10–15 %; для багатовалентних – 15–20 %. Для зменшення впливу концентраційної поляризації організовують рециркуляцію розчину і турбулізацію прилеглого до мембрани шару рідини, застосовуючи мішалки, вібраційні пристрої, збільшення швидкості руху рідини уздовж поверхні мембрани.

З підвищенням тиску питома продуктивність мембран збільшується, так як зростає рушійна сила процесу. Однак при високому тиску відбувається ущільнення матеріалу мембран, що викликає зниження проникності, тому для кожного виду мембран встановлюють оптимальний робочий тиск.

З ростом температури зменшуються в'язкість і густина розчину, що сприяє зростанню проникності. Однак при цьому підвищується осмотичний тиск, який зменшує проникність. Крім того, при підвищенні температури починається усадка і стягування пор мембрани (що призводить до зменшення проникності), а також зростає швидкість гідролізу матеріалу мембрани, скорочуючи термін її служби. Найбільш часті порушення в роботі мембран відбуваються

через їх гідроліз, колюматацію (засмічення) пор, бактеріальний вплив або через ущільнення мембранного матеріалу.

Апарати для ультра- і гіперфільтрації поділяються за способом укладання мембран на чотири типи: фільтрпрес з плоскопаралельними фільтруючими елементами; з рулонними або спіральними фільтруючими елементами; з мембранами у вигляді порожніх волокон. Найбільшого поширення для очищення стічних вод гальванічних виробництв отримали двоступеневі установки. На першому ступені відбувається концентрування стічних вод, при чому отриманий концентрат повертається у виробництво. На другому ступені проводять додаткове очищення фільтрату першого ступеню.

На рис. 3.15 подано принципову схему ультра- та гіперфільтрації (зворотний осмос).

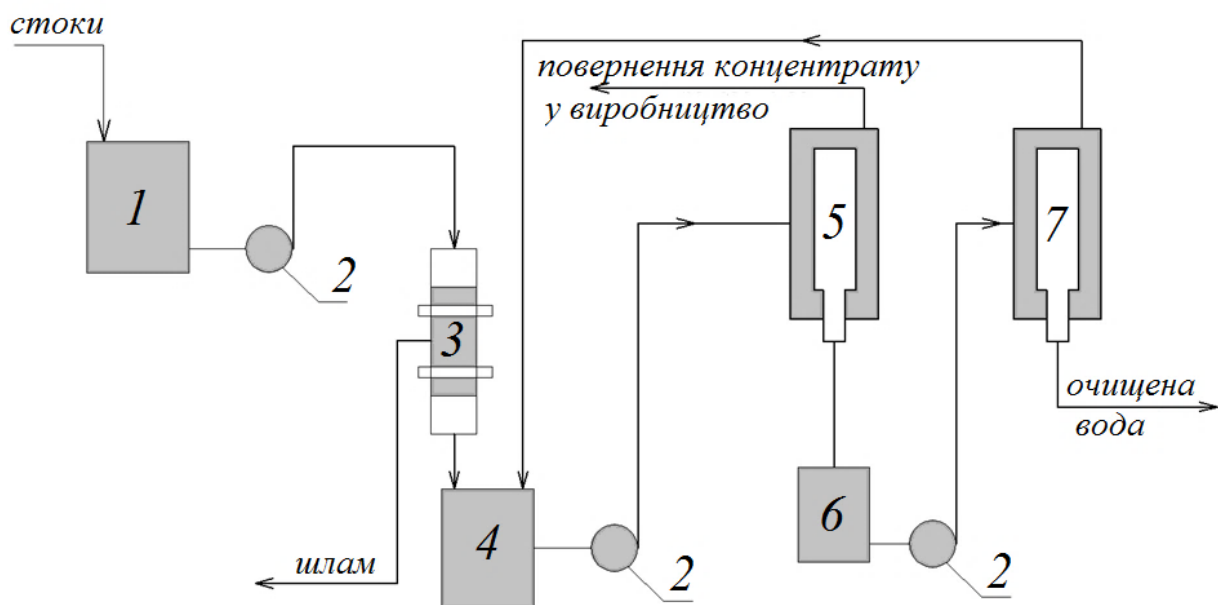


Рисунок 3.15 – Принципова схема ультра- та гіперфільтрації (зворотного осмосу): 1 – накопичувач стоків; 2 – насос; 3 – механічний фільтр; 4 – накопичувач стоків і концентрату 2-го ступеню; 5 – зворотноосмотичний апарат 1-го ступеню; 6 – накопичувач фільтрату 1-го ступеню; 7 – зворотноосмотичний апарат 2-го ступеню

3.9. Метод електролізу

Електроліз є ефективним методом вилучення важких, кольорових, благородних і дорогоцінних металів, в першу чергу Au, Ag, Cu, Ni, Zn, Cd з розбавлених розчинів електролітів. Катодне відновлення металів відбувається за наступною схемою:



Ефективність процесу істотно залежить від масопереносу, концентрації іонів металів, густини струму. Останнім часом широке практичне застосування знайшов електроліз на об'ємно-пористих електродах, що дозволяє ефективно вилучати метали з сильно розбавлених розчинів електролітів – промивних вод.

Установки для електрохімічної регенерації типу ЕУ-1М забезпечують витяг кольорових і благородних металів із промислових розчинів і стічних вод із вихідної концентрацією 0,02–2 г/л до залишкової концентрації менше 0,1 мг/л. Використовують об'ємно-пористі електроди з волокнистих вуглеграфітових матеріалів, крізь пори яких прокачують розчин. Катодні й анодні камери проточного касетного типу, електродні простори розділені іонообмінними мембранами.

Високорозвинена реакційно-активна поверхня катодів дозволяє збільшити продуктивність електролізу більше, ніж у 100 разів, у порівнянні з апаратами з плоскими і пластинчастими катодами при практично рівних габаритних розмірах. На рис. 3.16 подано принципову схему електролітичного очищення стічних вод.

При циркуляції розчину крізь об'єм електроду метал осідає на вуглеграфітовому катоді. Електроди з осадженим металом можуть використовуватися в якості розчинних анодів у ванні нанесення покриттів. Електролізер може встановлюватися поруч із ванною уловлювання або багатоступеневою каскадною

ванною промивання. У цьому випадку найбільш економічне доцільною концентрацією іонів важких кольорових металів є концентрація 0,1–0,5 г/л.

Метод електролізу знаходить застосування і для знешкодження ціанвмісних стічних вод і відпрацьованих розчинів із концентрацією ціанідів більше 200 мг/л. Очищення води від ціанідів проводять у бездіафрагмових відкритих електролізерах безперервної або періодичної дії. Як аноди використовують графітоване вугілля у вигляді плит або стрижнів або магнетит і PbO_2 на титановій основі. Анодна густина струму дорівнює 0,5–2 А/дм². Катоди виготовлені з легуваних сталей.

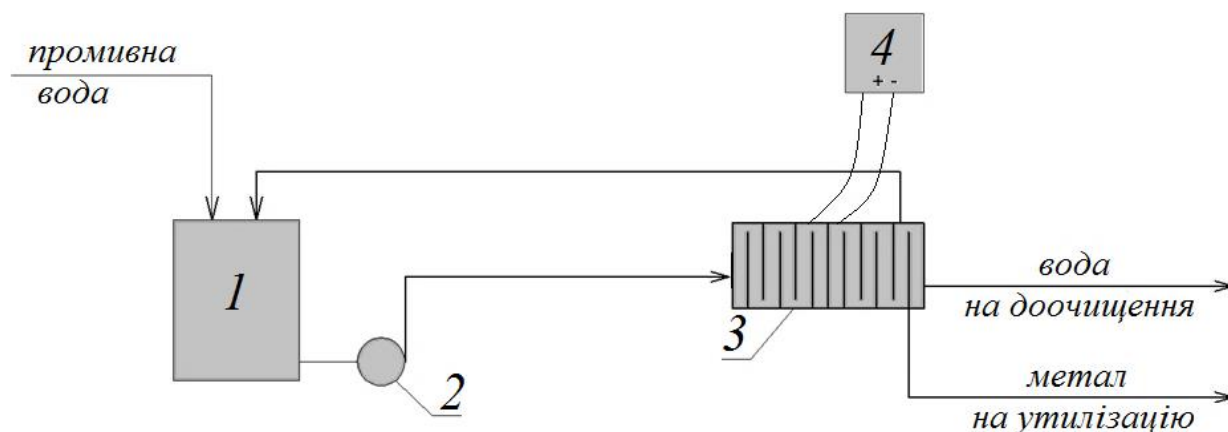
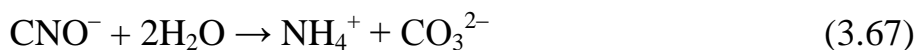
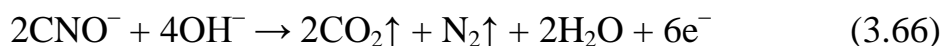
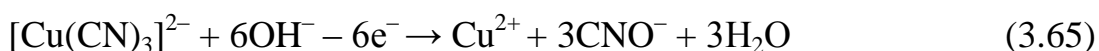


Рисунок 3.16 – Принципова схема електролітичного очищення:

1 – збірник промивної води; 2 – насос; 3 – електролізер; 4 – випрямляч

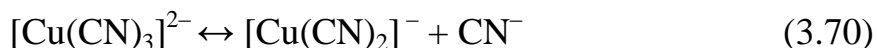
При електролізі на аноді в лужному середовищі відбувається електрохімічне окиснення CN^- іонів і комплексних аніонів типу $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ за реакціями:



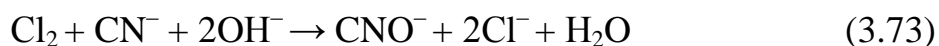
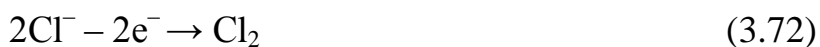
На катоді відбувається електрохімічне утворення водню з іонів H^+ :



або осадження металів при розряді іонів $[Cu(CN)_2]^-$, що утворюються при дисоціації комплексних іонів $[Cu(CN)_3]^{2-}$:



Для підвищення електропровідності стічних вод, що очищаються, зниження витрат електроенергії, інтенсифікації процесу окиснення ціанідів додають NaCl у кількості 5–10 г/л, при електролізі якого утворюється активний хлор (гіпохлорит натрію), який бере участь у процесі окиснення ціанідів:



Реакція середовища $pH > 11$, температура не більше 40–50 °C, об'ємна густина струму 1–3 А/л, тривалість обробки 20–30 хв. Питома витрата електроенергії складає 40 кВт·год/м³.

Перевагами даного методу при знешкодженні ціанвмісних стічних вод (у порівнянні з реагентними) є: компактність установки; простота експлуатації; можливість автоматизації; ступінь очищення від ціанідів практично 100 %; утилізація металів зі стічних вод до 80 % (решта металів видаляється у вигляді гідроксидів); можливість обробки висококонцентрованих розчинів.

До недоліків можна віднести: забрудненість очищених стоків активним хлором до 200 мг/л і неможливість інтенсифікації процесу шляхом підвищення температури реакційного середовища.

3.10. Адсорбційний метод

Сорбцією називають процес поглинання твердим тілом або рідиною (сорбентом) якої-небудь речовини з навколишнього середовища. Розрізняють три основні різновиди сорбції – адсорбцію, абсорбцію і хемосорбцію.

Адсорбція – поглинання речовини з газового або рідкого середовища поверхневим шаром твердого тіла або рідини (адсорбенту).

Абсорбція – поглинання якої-небудь речовини з навколишнього середовища всією масою тіла, що поглинає (абсорбенту). Абсорбція рідким абсорбентом певної речовини з газової суміші називається розчиненням. Абсорбція рідким абсорбентом речовини з рідкої суміші називається екстракцією.

Хемосорбція – поглинання речовини поверхнею будь-якого тіла (хемосорбентом) в результаті утворення хімічного зв'язку між молекулами речовини і хемосорбентом.

Адсорбцію широко застосовують для глибокого очищення стічних вод від розчинених органічних речовин після біологічної очистки, значно рідше – для очищення від іонів важких металів. Використання адсорбції для видалення гетерогенних домішок економічно не виправдане і не практикується.

Блок адсорбційного очищення, як правило, включають у схему до завершальної стадії знешкодження води, коли з неї відстоюванням, фільтрацією, коагуляцією вже видалена основна маса зважених часток, емульгованих смол і масел, і вода звільнена від великих міцел колоїдних систем.

Адсорбційне очищення ефективне в усьому діапазоні концентрацій домішок у воді, проте найбільше її переваги позначаються на фоні інших методів очищення при низьких концентраціях забруднень. Основні області застосування адсорбційних процесів у очищенні води – підготовка питної води і доочищення стічних вод.

При адсорбції з розчинів відбувається поглинання адсорбентом як молекул забруднення, так і води. Крім того при очищенні водних розчинів відбувається конкуренція двох видів міжмолекулярних взаємодій: гідратація молекул

забруднювача, тобто взаємодія їх з молекулами води в розчині, і взаємодія молекул забруднювача з адсорбентом.

Конкуренція процесів гідратації та адсорбції молекул забруднювача і адсорбції молекул води лежить в основі розмежування сорбентів для видалення з води органічних і неорганічних речовин. Для адсорбції органічних речовин застосовують вуглецеві пористі матеріали – активоване вугілля, подрібнені матеріали різного органічного походження: вугілля, кокс, паливні шлаки, сорбенти на основі целюлози та гуми, синтетичні полімери. Полярні гідрофільні матеріали – іоніти, глини, силікагелі, алюмогель, цеоліти, оксиди і гідроксиди для адсорбції органічних речовин малоприсадибні, так як величина енергії взаємодії їх з молекулами води дорівнює величині енергії сорбції молекул органічних забруднень або перевищує її. Ці гідрофільні матеріали використовують для видалення з води неорганічних сполук, присутніх у ній, як правило, в іонній формі.

Найбільш універсальними з адсорбентів є активоване вугілля. З його допомогою можливо практично повне видалення з розчинів майже всіх органічних сполук, а при певних умовах і ефективне очищення води від деяких токсичних іонів неорганічних речовин, в тому числі й іонів важких металів.

В якості сорбенту для вилучення іонів важких металів із стічних вод електрохімічних виробництв пропонується також використовувати силікатний адсорбент, що містить понад 50 мас. % SiO_2 , наприклад, природний або синтетичний цеоліт. Обробку стічних вод проводять додаванням у них цеоліту при $\text{pH} = 5\text{--}9$. Осад, що утворився, відокремлюють і висушують. Вага адсорбенту в осаді становить 10–50 мас. %. Перед обробкою стічних вод цеоліт добре подрібнюють для збільшення поверхні його контакту з рідиною.

Очищення стічних вод на гранульованих сорбентах проводиться в адсорберах із щільним, розпушеним шаром, а також із шаром, що рухається, та псевдозрідженим шаром. Одношарові і багатшарові адсорбери з щільним шаром гранульованого активованого вугілля працюють із висхідним і спадним потоками води, за паралельною та послідовною схемами.

Сорбцію забруднень на пилоподібних сорбентах ведуть або в апаратах з перемішуванням повітрям, мішалкою, або на наливних фільтрах. У всіх випадках можуть застосовуватися одна або кілька послідовних ступенів із необмеженим числом паралельних технологічних ліній.

Як адсорбент для очищення промивних хромвмісних вод запропоновано використовувати фільтр з активованим вугіллям. Стічні води попередньо підкислюються до $\text{pH} = 1,5\text{--}2,0$. Швидкість фільтрації і pH середовища змінюються залежно від вмісту Cr(VI) і складають відповідно 7 м/год і рівень $\text{pH} = 2$ при концентрації Cr(VI) до 5 мг/л; 0,1 м/год і рівень $\text{pH} = 1$ при концентрації Cr(VI) до 150 мг/л. Регенерацію адсорбенту здійснюють розчином сульфатної кислоти. При регенерації адсорбенту 15 % - ним розчином NaOH елюат містить іон CrO_4^{2-} у вигляді Na_2CrO_4 . Після регенерації адсорбент відмивають водопровідною водою до $\text{pH} = 7\text{--}8$. На рис. 3.17 подано принципову схему адсорбційного очищення стічних вод.

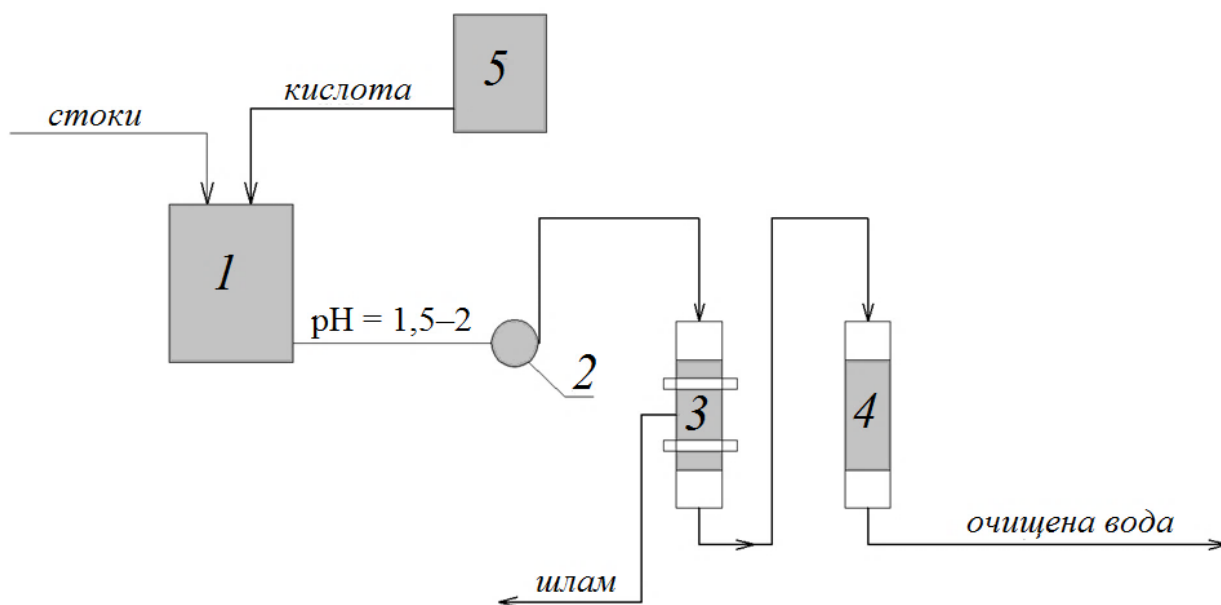


Рисунок 3.17 – Принципова схема сорбційного очищення стічних вод:
1 – накопичувач стоків; 2 – насос; 3 – механічний фільтр; 4 – адсорбер;
5 – дозатор кислоти ($\text{pH} = 1,5\text{--}2,0$ для очищення води від сполук хрому)

3.11. Метод рідинної екстракції

Екстракцією називають процес вилучення одного або декількох компонентів із розчинів або твердих тіл за допомогою виборчих розчинників (екстрагентів). В основі методу рідинної екстракції лежить масообмінний процес, що перебігає за участю двох взаємно нерозчинних або обмежено розчинних рідких фаз, між якими розподіляється екстрагована речовина. Для підвищення швидкості процесу вихідний розчин (стічну воду) і екстрагент призводять у тісний контакт. У результаті взаємодії фаз отримують екстракт – розчин компонента в екстрагенті та рафінат – залишковий вихідний розчин (очищена стічна вода), з якого з тим або іншим ступенем повноти видаляється компонент, що екстрагується.

Отримані рідкі фази (екстракт і рафінат) відокремлюють один від одного відстоюванням, центрифугуванням або іншими механічними способами. Після цього здійснюють вилучення речовини, що екстрагується з екстракту, з метою повернення екстрагента в процес екстракції шляхом реекстракції іншим розчинником, а також процесами випарювання, дистиляції, хімічної взаємодії або осадження.

Так як абсолютно нерозчинних у воді рідин немає, то в процесі екстракції частина екстрагента розчиняється в стічних водах і стає при цьому новим забруднювачем води; тому необхідно вилучати екстрагент і з рафінату. Втрати екстрагента зі стічними водами припустимі лише за умови його розчинності в воді не вище ГДК і низької вартості екстрагента.

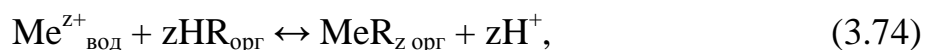
В процесі очищення стічних вод від іонів важких металів методом рідинної екстракції метали переходять в органічну фазу, а потім, у результаті реекстракції, – з органічної фази (екстракт) у водний розчин. Таким чином досягається очищення стічних вод і концентрування металу, тобто створюються умови для його регенерації (наприклад, електролізом).

Органічна фаза містить екстрагент і органічну рідину – розчинник екстрагента (гас, бензол, хлороформ, толуол). Як екстрагенти використовують орга-

нічні кислоти, ефіри, спирти, кетони, аміни, а реекстрагенти – водні розчини неорганічних кислот і основ.

Вилучення металів із водної фази в органічну фазу проводять трьома способами: 1) катіонообмінною екстракцією – тобто обміном катіона метала, що вилучається, на катіон екстрагента; 2) аніонообмінною екстракцією – тобто обміном металовмісного аніона на аніон екстрагента; 3) координаційною екстракцією, при якій утворюється координаційний зв'язок молекули або іона екстрагента безпосередньо з атомом (іоном) метала, що екстрагується.

Катіонообмінна екстракція в загальному вигляді описується рівнянням:



де Me – метал із валентністю z; R – кислотний залишок органічної кислоти.

Катіонообмінними екстрагентами є кислоти жирного ряду типу RCOOH (наприклад, карбонові кислоти) з числом вуглецевих атомів у радикалі – від 7 до 9 і нафтонові кислоти, які отримують із сирової нафти.

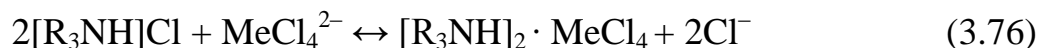
Різновидом катіонообмінної екстракції є екстракція комплексоутворюючими (хелатоутворюючими) екстрагентами. В цьому випадку екстракція відбувається в результаті іонного обміну і координації екстрагента з атомом (іоном) метала, що екстрагується, з утворенням внутрішньокмплєксних сполук.

У процесах аніонообмінної екстракції як екстрагенти використовують аміни: первинні RNH_2 ; вторинні R_2NH і третинні $\text{R}_3\text{N}(\text{R}-\text{C}_7-\text{C}_9)$. В амінах азот має неподілену пару електронів, що дає їм можливість утворювати координаційні сполуки:



одержані під час обробки кислотою.

Солі амінів можуть обмінювати аніон кислоти на металовмісні аніони, наприклад,



У лужному середовищі аміни можуть перебувати не у вигляді солей, що здатні обмінювати аніон, а у вигляді нейтральних молекул, тому їх застосовують тільки в кислих середовищах.

До нейтральних екстрагентів відносяться: 1) органічні спирти загальної формули ROH (у вуглецевому радикалі від 7 до 9 атомів вуглецю); 2) кетони R_2CO , з яких найбільш широко використовують метилізобутилкетон $\text{CH}_3\text{COC}_4\text{H}_9$; 3) прості ефіри R_2O [діетиловий ефір $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$]; 4) складні ефіри, які утворюються при взаємодії спиртів із неорганічними кислотами, наприклад, трибутилфосфат – ТБФ $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$; 5) триалкилфосфіноксид R_3PO ; 6) сульфоксид R_2SO . Всі ці екстрагенти мають кисневмісні групи та є полярними. Екстракція діетиловим ефіром проходить за оксонієвим типом. Сутність подібних реакцій полягає в тому, що іон водню у водних сильнокислих розчинах утворює комплексний стійкий іон – гідроксоній H_3O^+ :



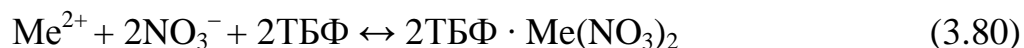
Стрілкою позначено координаційний зв'язок. Такі ж комплексні іони утворює іон водню з органічними речовинами, що містять кисень:



Метал екстрагується у вигляді комплексного аніону, наприклад,



Нейтральні екстрагенти можуть екстрагувати і катіони металів у разі безпосереднього приєднання полярної групи молекули екстрагента до катіону (сольватний тип взаємодії), наприклад, екстракція трибутилфталатом (ТБФ):



Рекомендується для вилучення металів із стічних вод застосовувати такі екстрагенти:

ТБФ – для вилучення Au, Cd, Hg, Fe, металів платинової групи, Ca, Sr, V, In, Ga, Se, Te;

алкілфосфорні кислоти – Cu, Cs, Mg, Co, Ni, V, Mo, As, Sb;

жирні і нафтенові кислоти – Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Mg, Al, Pb, Bi, Fe, Ni, Ga;

піридиноксиди, оксиди амінів – Ag, Zn, Mo, W, Fe, Co, Ni;

хлорекс – Au, Zn, Ga, Ti, Ge, Pd;

аміни – Au, Zn, Cd, Be, V, Mo, Se, Mn, Fe, Co, Ni, металів платинової групи, Re.

Екстракція може бути економічно вигідним процесом, якщо вартість видобутих речовин компенсує всі витрати на його проведення. Для кожної речовини існує концентраційна межа рентабельності вилучення її зі стічних вод. У загальному випадку можна вважати, що більшість речовин при концентрації вище 3–4 г/л раціональніше видобувати екстракцією, ніж адсорбцією. При концентрації менше 1 г/л екстракцію слід застосовувати тільки в особливих випадках.

Для очищення стічних вод часто застосовують процеси протитечійної багатоступінчастої екстракції та безперервної протитечійної екстракції.

Схема багатоступінчастої екстракційної установки являє собою батарею змішувачів і відстійників: кожна фаза складається зі змішувача води з екстрагентом і відстійника. Свіжий екстрагент і стічна вода надходять із протилежних сторін.

Схему безперервної екстракції в протитечійній установці з регенерацією екстрагента подано на рис. 3.18.

Екстракція проводиться в апаратах різної конструкції: розпилювальних, насадкових, тарілчастих колонках, а також у відцентрових екстракторах (на рис. 3.18 пертрактор – сумісні відцентрові екстрактор і реекстрактор).

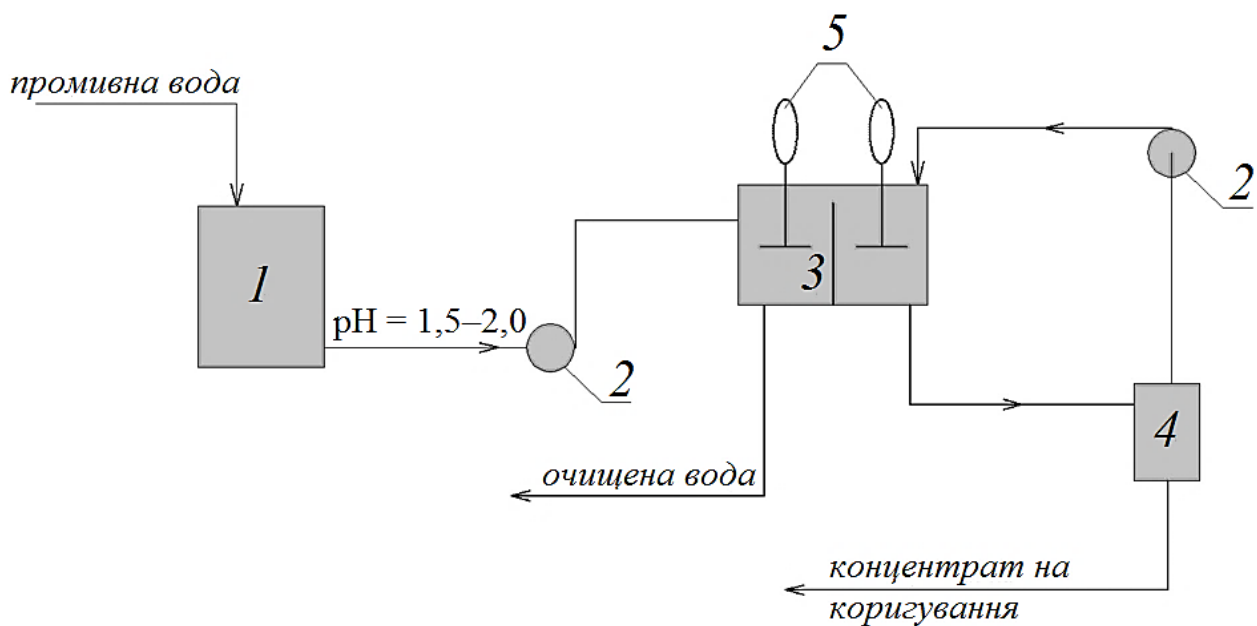


Рисунок 3.18 – Принципова схема рідинної екстракції:

1 – збірник промивної води; *2* – насос; *3* – пертрактор; *4* – накопичувач концентрату кислого розчину; *5* – механічні мішалки

3.12. Метод дозованого випарювання

У США перша вакуум-випарна установка для регенерації хромової кислоти зі стоків ділянки хромування була запущена в експлуатацію в 1949 році. На такій установці проводять очищення і регенерацію скидів із першого ступеня каскадної промивки та відпрацьованого розчину робочої ванни. Цей спосіб окупається за рахунок високої вартості хромової кислоти, що повертається в процес, і економії хімікатів для знешкодження хромвмісних стоків.

Для підвищення економічної ефективності очищення доцільно проводити очищення стоків, що надходять від багатокаскадної (не менше трикаскадної) ванни промивки.

Вода на очищення надходить із першого каскаду ванни протитечійного промивання і під невеликим вакуумом закачується в термосифон випарника. Із зовнішнього боку він нагрівається гострим паром, конденсат від якого видаля-

ється знизу випарника. Замість гострого пару для нагріву випарника можуть використовуватися електричні нагрівачі. Нагріваючись від пара, оброблювана вода розділяється на дві фази: рідку і газоподібну, і в такому виді подається в сепаратор. Рідкий концентрат збирається в нижній частині сепаратора, звідки перекачується у випарник повторно до тих пір, поки не буде досягнута необхідна концентрація важкого металу.

Пар вакуумується в холодильнику, де він конденсується, а конденсат направляється знову в каскадну ванну промивки в останній каскад. При цьому кількість каскадів протитечійного промивання вибирають, виходячи з порівняння продуктивності вакуум-випарної установки і витрати води на промивку. При досягненні в концентраті потрібної концентрації іонів металу установка відключається і концентрат вивантажується в збірник, а потім повертається в робочу ванну.

На рис. 3.19 подано принципову схему очищення промивної води методом випарювання. Фактично представлена схема є схемою безвідходної операції нанесення покриття, так як в ванну нанесення покриття повністю повертаються компоненти електроліту, винесені з деталями, а в промивну ванну – чиста вода. Це є справедливим для операцій нанесення більшості покриттів: хромування, нікелювання, цинкування, кадміювання, міднення, нанесення багатьох сплавів.

У разі термічного розкладання органічних добавок промивну воду перед дистиляцією пропускають через адсорбційний фільтр, а розчин електроліту коригують новою порцією добавки. Застосування вакуум-випарної установки дозволяє виключити попереднє адсорбційне очищення промивних вод від органічних компонентів, так як за рахунок підвищеного вакууму у випарнику в якості гріючого агента замість гострої пари застосовують гарячу воду з температурою 70–90 °С, що різко знижує небезпеку розкладання органічних добавок.

Спад води в промивній ванні за рахунок природного випаровування і виносу деталями можна компенсувати конденсатом гострого пару від випарника.

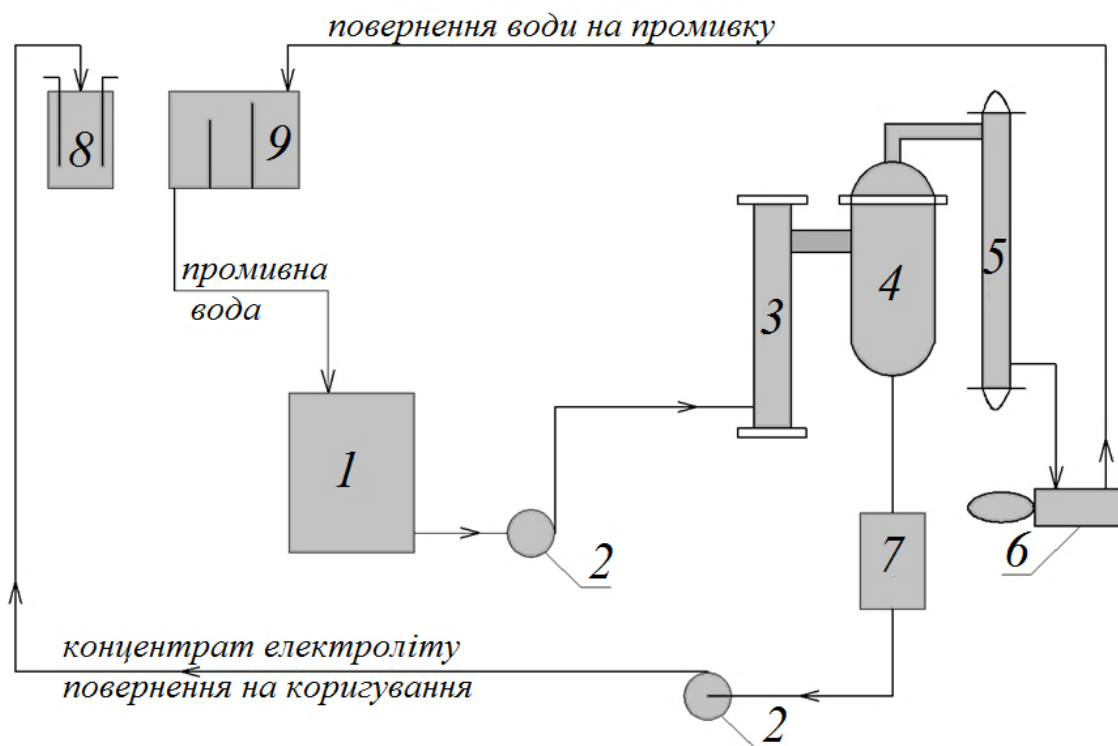


Рисунок 3.19 – Принципова схема очищення промивної води методом випарювання: 1 – збірник промивної води; 2 – насос; 3, 4, 5 – вакуум-випарна установка (3 – випарник, 4 – сепаратор, 5 – холодильник); 6 – вакуумний насос; 7 – збірник концентрованого регеноерованого розчину; 8 – ванна нанесення покриття; 9 – каскадна ванна промивання

3.13. Біохімічне очищення

Біохімічні методи застосовують для очищення стічних вод від багатьох розчинених органічних і деяких неорганічних (сірководню, сульфідів, аміаку, нітритів) речовин. Процес оснований на здатності мікроорганізмів використовувати ці речовини для живлення у процесі життєдіяльності, оскільки органічні речовини для мікроорганізмів є джерелом вуглецю. Контактуючи з органічними речовинами, мікроорганізми частково руйнують їх, перетворюючи на воду, двоокис вуглецю, нітрити, сульфати та ін.. Інша частина речовин направляється на утворення біомаси. Руйнування органічних речовин називають біохімічним окисненням. Методи біохімічного очищення стічних вод поділяють на аеробні та анаеробні.

3.13.1. Аеробний метод

Аеробний метод оснований на використанні аеробних груп організмів, для життєдіяльності яких необхідне постійне постачання кисню, і температура повинна бути близько 20–40 °С. Згідно аеробного очищення мікроорганізми культивуються в активному мулі або біоплівці.

Анаеробні методи очищення перебігають без доступу кисню, їх використовують, в основному, для знешкодження осадів.

Активний мул складається з живих організмів і твердого субстрату. Всі живі організми (скупчення бактерій, найпростіші черв'яки, плісняві гриби, а також дріжджі, актиноміцети, водорості), що населяють мул, називаються біоценозом. Активний мул являє собою амфотерну колоїдну систему з $\text{pH} = 4\text{--}9$, яка має негативний заряд. Суха речовина активного мулу містить 70–90 % органічних і 30–10 % неорганічних речовин.

Субстрат являє собою тверду відмерлу частину водоростей і різних твердих залишків, до неї прикріплюються організми активного мулу. Субстрат становить до 40 % від активного мулу.

В активному мулі знаходяться мікроорганізми різних груп. Згідно екологічних груп мікроорганізми поділяються на аеробів та анаеробів (згідно використання кисню), термофілів і мезофілів (згідно температурного режиму), галлофілів і галлофобів (згідно УФ - випромінювання). Якість мулу визначається швидкістю його осадження і ступенем очищення рідини. Стан мулу характеризує «муловий індекс», що являє собою відношення об'єму осадженої частини активного мулу до маси висушеного осаду (у грамах) після відстоювання протягом 30 хв. Чим повільніше осідає мул, тим вищий «муловий індекс» він має.

Біоплівка зростає на поверхні наповнювача біофільтра, вона має вигляд слизових обростань товщиною 1–3 мм і більше. Біоплівка складається з бактерій, грибів, дріжджів та інших організмів. Кількість мікроорганізмів у біоплівці менше, ніж в активному мулі. Приріст біомаси відбувається в процесі очищення стічних вод. Він залежить від хімічної природи забруднень, виду мікроорганізмів, концентрації фосфору і азоту в стічній воді, від її температури.

Для того, щоб відбувався процес біохімічного окиснення органічних речовин, що знаходяться в стічних водах, вони повинні потрапити до клітин мікроорганізмів. До поверхні клітин речовини надходять за рахунок конвективної та молекулярної дифузії, а всередину клітин – дифузією через напівпроникні цитоплазматичні мембрани. Але більша частина речовини потрапляє всередину клітин за допомогою специфічного білка-переносника. Розчинний комплекс «речовина – переносник» дифундує через мембрану в клітину, де він розпадається, і білок-переносник включається до нового циклу перенесення речовини.

Основну роль у процесі очищення стічних вод відіграють процеси перетворення речовини, що перебігають всередині клітин мікроорганізмів. Ці процеси закінчуються окисненням речовини з виділенням енергії та синтезом нових речовин із витратою енергії. Процеси біохімічного очищення здійснюють у спеціальних апаратах аеротенках, схему яких подано на рис. 3.20.

Швидкість біохімічних реакцій визначається активністю ферментів, яка залежить від температури, рН та від присутності у стічній воді різних речовин.

Ферменти, що представляють собою складні білкові сполуки, виконують роль каталізаторів. Із ростом температури швидкість ферментативних процесів підвищується, але до певної межі. Для кожного ферменту існує своя оптимальна температура, вище якої швидкість реакції знижується. До речовин-активаторів, що підвищують активність ферментів, відносять вітаміни і катіони Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} . Солі важких металів, синильна кислота, антибіотики є інгібіторами, тобто знижують активність ферментів.

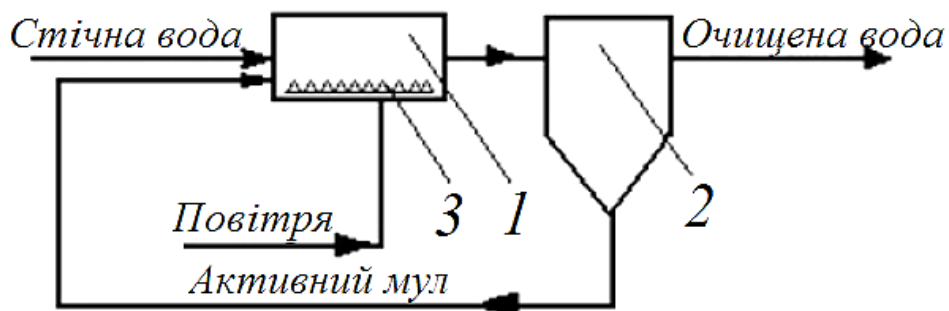


Рисунок 3.20 – Система очищення стічних вод у аеротенках:

1 – аеротенк; 2 – вторинний відстійник; 3 – система аерації

Для окиснення органічних речовин мікроорганізмам необхідний кисень, але вони можуть його використовувати лише у розчиненому у воді виді. Для насичення стічної води киснем здійснюють процес аерації, розбиваючи повітряний потік на бульбашки, рівномірно розподіляючи їх у стічній воді. З пухирців повітря кисень абсорбується водою та переноситься до мікроорганізмів.

На швидкість біохімічного окиснення впливає турбулізація стічних вод на очисних спорудах, що сприяє розпаданню пластівців активного мулу на більш дрібні і збільшує швидкість надходження поживних речовин і кисню до мікроорганізмів. Турбулізація потоку досягається інтенсивним перемішуванням, при якому активний мул знаходиться у зваженому стані, що забезпечує рівномірний розподіл його у стічній воді. Оптимальна температура для біохімічного очищення складає 20–30 °С, підвищення температури може призвести до загибелі мікроорганізмів. При більш низьких температурах знижується швидкість очищення, сповільнюється процес адаптації мікроорганізмів до нових видів забруднень, погіршуються процеси флокуляції та осадження активного мулу.

3.12.2. Анаеробний метод

Анаеробні методи використовують для зброджування осадів, що утворюються в результаті біохімічного очищення виробничих стічних вод, а також як першу ступінь очищення дуже концентрованих промислових стічних вод, які містять органічні речовини, що руйнуються анаеробними бактеріями в процесах бродіння. Апарати для зброджування осаду, що мають назву метантенки, показано на рис. 3.21.

Залежно від кінцевого продукту розрізняють такі види бродіння: спиртове, пропіоновокисле, молочнокисле, метанове та ін.. Кінцевими продуктами бродіння є: спирти, кислоти, ацетон, гази бродіння (CO_2 , H_2 , CH_4).

Для очищення стічних вод використовують метанове бродіння, що є складним і багатостадійним процесом. Метанове бродіння складається з двох фаз: кислої і лужної (або метанової). У кислої фазі зі складних органічних речовин утворюються нижчі жирні кислоти, спирти, амінокислоти, аміак, гліце-

рин, ацетон, сірководень, двоокис вуглецю і водень. Ці проміжні продукти у лужній фазі утворюють метан і двоокис вуглецю.

Основна реакція метаноутворення має наступний вигляд:



де H_2A – органічна речовина, що містить H_2 .

Основними параметрами анаеробного зброджування є температура, кількість завантаженого осаду і ступінь його перемішування. Процеси бродіння здійснюють у мезофільних (30–35 °C) або термофільних (50–55 °C) умовах. Повного зброджування органічних речовин у метантенках досягти не можливо. У середньому ступінь руйнування органічних речовин становить близько 40 %.

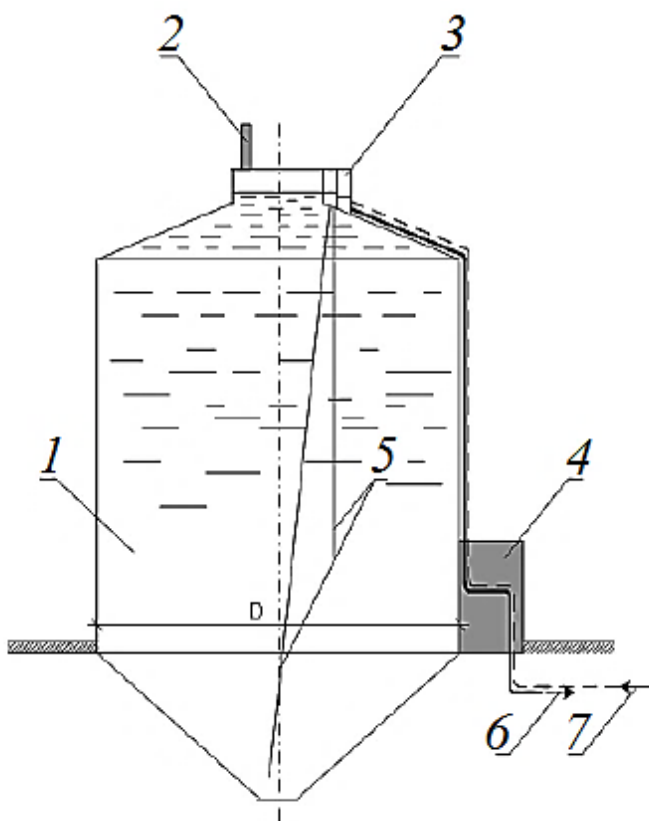


Рисунок 3.21 – Схема метантенка: 1 – резервуар метантенка; 2 – газований ковпак; 3 – камера вивантаження осаду; 4 – інжекторна; 5 – трубопроводи вивантаження осаду; 6 – випускання зброженого осаду; 7 – трубопровід завантаження осаду

3.12.3. Оброблення осадів стічних вод

У процесах біохімічного очищення в первинних та вторинних відстійниках утворюються значні маси осадів, які необхідно утилізувати або обробляти.

Осади мають різний склад і значну вологість. Їх поділяють на 3 групи:

- осади переважно мінерального складу;
- осади переважно органічного складу;
- змішані осади.

Осади характеризуються вмістом сухої речовини (в г/л або в %), вмістом беззольної речовини (в % від маси сухої речовини), елементним складом, уявною в'язкістю і плинністю, гранулометричним складом. Осади стічних вод являють собою суспензії, що важко фільтруються.

У вторинних відстійниках осад містить, в основному, надлишковий активний мул, об'єм якого у 1,5–2 рази більше, ніж об'єм осаду з первинного відстійника. Питомий опір осаду є одним з визначальних показників для оптимального вибору методу оброблення осадів. В осадах міститься вільна (60–65 %) і зв'язана (30–35 %) вода.

Оброблення осаду активного мулу включає:

- ущільнення осаду гравітаційним, флотаційним, відцентровим або вібраційним методами;
- стабілізацію осадів у аеробних і анаеробних умовах;
- кондиціювання осадів реагентними і безреагентними способами;
- теплове оброблення;
- рідкофазове окиснення органічної частини осаду киснем повітря;
- зневоднення осадів на мулових майданчиках і механічним способом;
- сушіння осадів;
- спалювання осадів.

Через високу зольність і низьку калорійність осад є низькосортним паливом, а тому його слід застосовувати для цієї мети у виняткових випадках, коли неможливо використовувати як добриво.

Контрольні питання до розділу 3

1. Наведіть категорії стічних вод. Які системи класифікації промислових стоків звичайно застосовують?
2. Охарактеризуйте основні види забруднень стічних вод електрохімічних виробництв.
3. Розкрийте особливості різноманітних методів очищення промислових стічних вод.
4. Опишіть сутність фізико-хімічного очищення стічної води.
5. Охарактеризуйте способи нейтралізації виробничих стічних вод.
6. Поясніть, чи можна змішувати на виході гальванічної лінії стічні води після травлення деталей у соляній кислоті зі стоками після ціаністого міднення?
7. Як змінюється повнота вилучення осаду з підвищенням лужності розчину при обробці стічних вод, що містять іони важких металів, при здійсненні методу нейтралізації?
8. Які реакції лежать в основі реагентного методу знешкодження ціанвмісних стічних вод? Які реагенти при цьому застосовують?
9. Який із реагентів при знешкодженні ціанідів сприяє повному окисненню органічних сполук, що знаходяться у воді?
10. Які фізико-хімічні процеси відносяться до реагентного методу нейтралізації хромвмісних стічних вод?
11. З'ясуйте переваги і недоліки реагентних методів очищення стічних вод взагалі.
12. Розкрийте особливості електролітичного коагулювання стічних вод.
13. Для якого типу стічних вод можна застосовувати методи електрокоагуляції та гальванокоагуляції?
14. Які матеріали та обладнання застосовують для здійснення методу гальванокоагуляції? Які реакції відбуваються при цьому в даних системах?
15. Опишіть принцип процесу електрофлотації та наведіть класифікацію флотаційних установок.

16. Опишіть принципи електрохімічного очищення стічних вод.
17. Для яких видів промислових стоків доцільно застосовувати метод електродіалізу? Який механізм є характерним для даного процесу?
18. В чому полягають переваги застосування електролізу на об'ємно-пористих електродах у порівнянні з електролізом на плоских пластинчастих електродах при очищенні розбавлених стічних вод?
19. В чому полягає актуальність використання мембранних технологій у різноманітних способах очищення розчинів, електролітів та стічних вод.
20. Розкажіть про особливості застосування іонообмінного очищення стічних вод.
21. Яким чином проводиться процес регенерації катіонітів і аніонітів при іонообмінному очищенні?
22. В чому полягає принцип методу зворотного осмосу та ультрафільтрації? Які процеси в розчинах при цьому відбуваються?
23. Поясніть механізм процесу сорбційного очищення стічних вод.
24. Які матеріали і речовини зазвичай застосовують для здійснення адсорбції органічних домішок зі стічних вод (масел, жирів, ПАР та ін.)?
25. Розкрийте особливості застосування рідинної екстракції при очищенні стічних вод.
26. В чому полягає суть методу дозованого випарювання?
27. Які конструкційні елементи зазвичай мають місце в принципових технологічних схемах очищення стічних вод?
28. Які методи очищення стічних вод дозволяють розділити стічні води в процесі на елюат та знесолену воду?
29. Що являє собою шлам, який утворюється після обробки стічних вод електрохімічних виробництв?
30. Які методи відносяться до біохімічного очищення стічних вод? Який механізм очищення стічних вод бактеріями? Охарактеризуйте переваги і недоліки цих методів. Яким чином здійснюється остаточне оброблення осадів, що містять у своєму складі активний мул?

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Василенко І. А. Теоретичні основи охорони навколишнього середовища / І. А. Василенко, М. І. Скиба, О. А. Півоваров, В. І. Воробйова. – Дніпро : Акцент ПП, 2017. – 204 с.
2. Бокрис Дж. О. М. Химия окружающей среды / Дж. О. М. Бокрис, Р. В. Рассел, Ч. Л. Куни ; пер. с англ. / под ред. А. П. Цыганкова. – М. : Химия, 1982. – 672 с.
3. Родионов А. И. Техника защиты окружающей среды : учебник для вузов / А. И. Родионов, В. Н. Клушин, Н. С. Торочешников. – 2-е изд., перераб. и доп.. – М. : Химия, 1989. – 736 с.
4. Козин Л. Ф. Водородная энергетика и экология / Л. Ф. Козин, С. В. Волков. – Київ : Наук. думка, 2002. – 334 с.
5. Природоохоронні технології. Частина 1. Захист атмосфери: навч. посіб. / Северин Л. І., Петрук В. Г., Безвозюк І. І., Васильківський І. В. – Вінниця : ВНТУ, 2012. – 388 с.
6. Природоохоронні технології. Частина 2. Методи очищення стічних вод: навч. посіб. / Петрук В. Г., Северин Л. І., Васильківський І. В., Безвозюк І. І. – Вінниця : ВНТУ, 2014. – 258 с.
7. Хранилов Ю. П. Экология и гальванотехника: проблемы и решения / Ю. П. Хранилов. – Киров : ВятГТУ, 2000. – 97 с.
8. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство / С. С. Виноградов; под ред. В. Н. Кудрявцева. – М. : Производственно-издательское предприятие «Глобус», 1998. – 302 с.
9. Виноградов С. С. Организация гальванического производства. Оборудование, расчет производства, нормирование / С. С. Виноградов; под ред. В. Н. Кудрявцева. – М. : Производственно-издательское предприятие «Глобус», 1998. – 302 с.
10. Ажогин Ф. Ф. Гальванотехника : справочное издание / Ф. Ф. Ажогин, М. А. Беленький, И. Е. Галль. – М. : Металлургия, 1987. – 736 с.

11. Якименко Г. Я. Гальванічні покриття. Аспекти вибору, функціональні властивості і технології одержання : навч. посіб. / Г. Я. Якименко, В. М. Артеменко ; за ред. Б. І. Байрачного. – Харків : НТУ «ХП», 2009. – 148 с.
12. Смирнов Д. Н. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов / Д. Н. Смирнов, В. Е. Генкин. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Металлургия, 1989. – 224 с.
13. Комарова Л. Ф. Использование воды на предприятиях и очистка сточных вод в различных отраслях промышленности: учеб. пособ. / Л. Ф. Комарова, М. А. Полетаева. – Барнаул : Изд-во АлтГТУ, 2010. – 174 с.
14. Костюк В. И. Очистка сточных вод машиностроительных предприятий / В. И. Костюк, Г. С. Карнаух. – К. : «Техника», 1990. – 120 с.
15. Левківський С. С. Рациональне використання і охорона водних ресурсів: підруч. для студ. вищ. навч. закл. / С. С. Левківський, М. М. Падун – Київ : Либідь, 2006. – 280 с.
16. Апостолюк С. О. Промислова екологія : навч. посіб. / Апостолюк С. О., Джигирей В. С., Апостолюк А. С.. – Київ : Знання, 2005. – 474 с.
17. Долина Л.Ф. Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов : Монография. – Днепропетровск : Континент, 2008. – 254 с.
18. Реагентная очистка сточных вод и утилизация отработанных растворов и осадков гальванических производств : учеб. пособ. / Ю. П. Перельгин, О. В. Зорькина, И. В. Рашевская, С. Н. Николаева. – Пенза : Изд-во ПГУ, 2013. – 80 с.
19. Смирнов В. О. Флотаційні методи збагачення корисних копалин / В. О. Смирнов, В. С. Білецький. – Донецьк : Східний видавничий дім, 2010. – 492 с.
20. Климов Е. С. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод / Е. С. Климов, М. В. Бузаева. – Ульяновск : Изд-во УлГТУ, 2011. – 201 с.

ГЛОСАРІЙ

АЕРОЗОЛІ (*aerosol*) – завислі в газоподібному середовищі частинки твердих або частинки рідких речовин (радіус твердих частинок 10^{-8} – 10^{-2} см, крапель – 10^{-5} – 10^{-1} см).

АНТРОПОГЕННІ ФАКТОРИ (*anthropogenic factors*) – форми господарської діяльності людини, що впливають на організми або екосистеми, природне середовище загалом.

АТМОСФЕРА (*atmosphere*) – повітряна оболонка Землі. Простежується до висоти 2 тис. км, її поділяють на: тропосферу, стратосферу, мезосферу, термосферу, екзосферу. Сучасна атмосфера значною мірою продукт біогенного походження.

БЕЗПОВОРОТНЕ ВОДОСПОЖИВАННЯ (*irretrievable consumption of water*) – втрати води при її використанні в промисловості, комунальному та сільському господарстві.

БІОСФЕРА (*biosphere*) – оболонка Землі, зайнята сукупністю живих організмів. Це організована життєдіяльність організмів; оболонка, у формуванні компонентів якої живі організми відіграють першорядну роль. Вона включає нижню частину атмосфери, всю гідросферу і верхню частину літосфери.

ВИКИДИ (*emission*) – короткочасне або довготривале (протягом певного часу) надходження в навколишнє середовище будь-яких забруднювачів.

ВОДНІ РЕСУРСИ (*waters resources*) – це всі води гідросфери, тобто води річок, озер, каналів, водойм, морів й океанів, підземні води, ґрунтова волога, вода (льоди) гірських і полярних льодовиків, водяні пари атмосфери.

ВОДНИЙ БАЛАНС (*water balance*) – це взаємозв'язок, що характеризує природні процеси водного господарства у всьому басейні річки щодо його компонентів (опади, випаровування, наземні й підземні стоки).

ВОДНИЙ КАДАСТР (*water cadastre*) – систематизоване зведення відомостей про водні ресурси країни.

ВОДОКОРИСТУВАННЯ (*use by water*) – використання водних ресурсів без вилучання їх з водних об'єктів.

ГРАНИЧНО ДОПУСТИМІ ВИКИДИ У ВОДНІ ОБ'ЄКТИ (*maximum-possible extrass in waters objects*) – максимальна кількість речовин у стічних водах, яка допускається для скидання в даному пункті водного об'єкта за одиницю часу, не порушуючи норму якості води в заданому створі.

ГРАНИЧНО ДОПУСТИМІ КОНЦЕНТРАЦІЇ (ГДК) РЕЧОВИН У ВОДНИХ ОБ'ЄКТАХ (*maximum-possible concentrations of matters in waters objects*) – концентрація речовин у воді, вище якої вода стає непридатною для одного або декількох видів водокористування.

ДОЩ КИСЛОТНИЙ (*acid rain*) – дощ (сніг), підкислений (рН нижче 5,6) за рахунок з'єднання атмосферної вологи з промисловими викидами оксидів (CO_x , MO_x , SO_x), хлоридів.

«ДІРА» ОЗОНОВА (*ozone hole*) – простір в озоносфері планети з пониженим (50 %) вмістом озону (середні темпи розширення – 4 % протягом року).

ЕКОЛОГІЯ (*ecology*) – синтетична біологічна наука про взаємовідносини між живими організмами і середовищем їх існування.

ЕКОСИСТЕМА (*ecosystem*) – будь-яке угруповання живих організмів і їх середовище існування, об'єднане в єдине функціональне ціле на основі взаємозалежності між його складовими (акваріум, космічний корабель). Термін введений англійським вченим А. Тенслі.

ЕФЕКТ ПАРНИКОВИЙ (*greenhouse effect*) – поступове потепління клімату внаслідок накопичення в атмосфері діоксиду вуглецю антропогенного походження, який пропускає сонячні промені, перешкоджаючи тепловому випромінюванню з поверхні Землі.

ЗАБРУДНЕННЯ (*pollution*) – привнесення в природно-антропогенне середовище, виникнення в ньому нових, нехарактерних для середовища фізичних, хімічних, біологічних речовин, агентів, які негативно впливають на людину і живі організми.

ЗАБРУДНЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ВОД (*contamination of surface-water*) – зміна складу або властивостей води під впливом виробничої діяльності та побутових умов населення.

ЗАМКНЕНИЙ ЦИКЛ ВОДОКОРИСТУВАННЯ (*reserved cycle by the use by water*) – багаторазове використання води в одному і тому ж виробничому процесі без скидання стічних вод у водні об'єкти.

ЗАХИСТ СЕРЕДОВИЩА (*environment protection*) – комплекс міжнародних, державних, регіональних і локальних адміністративних, правових, технологічних, планових, соціально-економічних, політичних і суспільних заходів, спрямованих на охорону природного середовища існування людей.

ЗВОРОТНЕ ВОДОПОСТАЧАННЯ (*reverse water-supply*) – система подачі води на виробничі потреби, при якій відпрацьована вода після очищення, охолодження і обробки знову подається у виробництво.

ЗНЕЗАРАЖЕННЯ СТІЧНИХ ВОД (ДЕЗІНФЕКЦІЯ) (*disinfection*) – знищення патогенних мікробів, які містяться у стічних водах, і усунення небезпеки зараження водних об'єктів.

КАДАСТР (*cadastre*) – систематизований реєстр даних, який включає якісний і кількісний опис об'єктів і явищ (інколи з економічною оцінкою). Розрізняють кадастр водний, земельний, лісовий, рекреаційний.

КАНЦЕРОГЕН (*canceroqenes*) – речовина або фізичний агент, що пригнічує діє на еритроцити крові та сприяє розвитку злоякісних утворень.

КОНЦЕНТРАЦІЯ ГРАНИЧНО ДОПУСТИМА (*safe limit concentration*) – кількість шкідливої речовини в середовищі, яка практично не впливає на здоров'я людини і не викликає негативних наслідків. Встановлюється в законодавчому порядку.

КУЛЬТУРА ЕКОЛОГІЧНА (*ecological culture*) – стан, складова частина загальнолюдської культури, яка характеризується глибоким усвідомленням нашої важливості гармонійного взаєморозвитку суспільства і природи. В основі її – етичне ставлення до живої і неживої природи.

МАКСИМАЛЬНО РАЗОВА ГРАНИЧНО ДОПУСТИМА КОНЦЕНТРАЦІЯ (ГДК_{м.р.}) (*highest single boundary permissible concentration*) – основна характеристика небезпечності шкідливої речовини, яка встановлюється для попередження рефлекторних реакцій у людини (відчуття запаху, світлової чутливості, біоелектричної активності головного мозку) при короткотривалому впливі атмосферних домішок.

МОНІТОРИНГ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА (*enviromental monitoring*) – система спостережень за станом навколишнього середовища (процесами і явищами). Моніторинг прийнято поділяти на базовий (загально-біосферний), регіональний та імпактний (локальний).

НООСФЕРА (*noosphere*) – сфера розуму, еволюційна стадія розвитку біосфери, пов'язана з виникненням і становленням цивілізованого суспільства, коли продумана людська діяльність стає головним, провідним фактором розвитку на Землі.

ОХОРОНА ВОДНИХ РЕСУРСІВ (*guard of waters resources*) – система юридичних, організаційних, економічних, технічних і меліоративних заходів, спрямованих на попередження й усунення наслідків забруднення вод.

ОХОРОНА ПРИРОДИ (*nature protection*) – сукупність науково обґрунтованих заходів, спрямованих на раціональне використання природних ресурсів, збереження і відновлення природного потенціалу ландшафтів.

ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД (*flows waters treatment*) – очищення промислових і міських стічних вод від забруднювальних речовин.

ПОВЕРХНЕВІ ВОДИ (*superficial water*) – це води, які постійно або тимчасово перебувають на земній поверхні у формі різних водних об'єктів.

ПРАВО ПРИРОДООХОРОННЕ (*enviromental law*) – розділ міжнародного права і правової охорони природи держави, який розробляє юридичні основи збереження природних ресурсів і середовища життя.

РАЦІОНАЛЬНЕ ВОДОКОРИСТУВАННЯ (*rational use of water*) – широкий діапазон заходів, спрямованих як на зменшення забору свіжої води проми-

словими, комунальними, сільськогосподарськими та іншими об'єктами, так і на технологічно оправдане зменшення витрат води в процесі виробництва.

РЕСУРСИ ПРИРОДНІ (*natural resources*) – речовина природи, яка залучена до суспільного виробництва і складає його сировинну й енергетичну базу. Ресурси поділяються на: первинні, вторинні, невичерпні, вичерпні, відновні й невідновні.

САМООЧИЩЕННЯ (*self-purification*) – природне знешкодження забруднення в середовищі (воді, ґрунті) в результаті фізичних, хімічних і біологічних процесів. Повне самоочищення води в природних умовах проходить за 92 год.

САМОРЕГУЛЯЦІЯ (*self-regulation*) – властивість природної системи до відновлення внутрішніх параметрів і структур після яких-небудь природних або антропогенних змін.

СТІЧНІ ВОДИ (*flows water*) – побутові, промислові, забрудненні відходами промисловості води, які відводяться з території населених пунктів і промислових об'єктів через каналізацію.

ТЕРМІЧНЕ ЗАБРУДНЕННЯ ВОДИ (*thermal contamination of water*) – надмірне підвищення температури води водних об'єктів.

ТЕХНОСФЕРА (*technosphere*) – частина біосфери, докорінно перетворена людиною в технічні й технологічні об'єкти (будівлі, дороги, механізми) з допомогою прямого і опосередкованого впливу технічних засобів.

ТОКСИЧНІСТЬ (*toxicity*) – властивість деяких хімічних елементів, сполук і біогенних речовин згубно впливати на живі організми (рослини, тварини, гриби, мікроорганізми) і здоров'я людей (бензапірен, важкі метали, кислотні сполуки, оксиди азоту, сірки).

УТИЛІЗАЦІЯ (*utilization*) – використання енергії і речовини, вилучення корисних компонентів із побутових і промислових відходів, стічних вод, викидів у атмосферу.

ДОДАТКИ

Додаток 1. Гранично допустимі концентрації (ГДК) деяких шкідливих речовин в атмосферному повітрі населених пунктів

Но- мер п/п	Речовини	ГДК, мг/м ³			
		В повітрі робочої зо- ни (ГОСТ 12.1.005-88)	Макси- мальна разова	Середньо- добова	Клас небез- пеки
1	2	3	4	5	6
1	Азоту діоксид	2	0,085	0,04	2
2	Азоту оксид	5	0,6	0,06	3
3	Альдегід масляний	5	0,015	0,15	3
4	Амонію нітрат	—	—	0,3	4
5	Амофос	—	2	0,3	4
6	Аміак	20	0,2	0,04	4
7	Ангідрид оцтовий	1	0,1	0,03	3
8	Ангідрид фосфорний	1	0,15	0,05	2
9	Анілін	0,1	0,05	0,03	2
10	Ацетон	200	0,35	0,35	4
11	Барій вуглецевий	—	—	0,004	1
12	Білок пилу БВК	0,1	—	0,001	2
13	Бензапірен	—	—	0,1 мкг/100 м ³	1
14	Бензин (нафтовий)	100	5	1,5	4
15	Бензин сланцевий	—	0,05	0,05	4
16	Бензол	15	1,5	0,1	2
17	Бром	0,5	—	0,04	2
18	Бромоводень	—	1	0,1	3
19	Бутан	300	200	—	4
20	Бутилацетат	200	0,1	0,1	4
21	Ванадію (V) оксид	0,1	—	0,002	1
22	Завислі речовини	—	0,5	0,15	3
23	Гексан	300	60	—	4
24	Германію (IV) оксид	2	—	0,04	3
25	Двоокис сірки	—	0,5	0,15	2
26	Диметиламін	1	0,005	0,005	2
27	Дихлорометан	10	3	1	2
28	Діетиловий ефір	300	1	0,6	4
29	Зола	4	0,5	0,05	4
30	Заліза оксид	4	—	0,04	3
31	Йод	1	—	0,03	2
32	Кадмію оксид	0,05	—	0,01	2

Продовження додатка 1

1	2	3	4	5	6
33	Кислота азотна (HNO ₃)	2	0,4	0,15	2
34	Кислота борна	10	–	0,02	3
35	Кислота валеріанова	5	0,03	0,01	3
36	Кислота сульфатна (H ₂ SO ₄)	1	0,3	0,1	2
37	Кислота оцтова	5	0,2	0,06	3
38	Кобальт металевий	0,5	0,5	–	1
39	Кобальту сульфат	0,01	–	0,001	2
40	Ксилол	50	0,2	0,2	3
41	Магнію оксид	10	0,4	0,05	3
42	Марганець і його сполуки	0,03	0,01	0,001	2
43	Міді оксид	1	–	0,002	2
44	Миш'як	0,04	–	0,003	2
45	Нафталін	20	0,003	0,003	4
46	Нікель, розчині солі	0,005	–	0,0002	1
47	Нікелю металевий	0,05	–	0,001	2
48	Нікелю оксид	0,05	–	0,001	2
49	Нітробензол	3	0,008	0,008	2
50	Озон	0,1	0,16	0,03	1
51	Олова хлорид	–	0,5	0,05	3
52	Пеніцилін	–	0,05	0,0025	3
53	Пентан	300	100	25	4
54	Пропілен	–	3	3	3
55	Ртуть металева	0,01	–	0,0003	1
56	Сажа	–	0,15	0,05	3
57	Свинець	0,01	–	0,0003	1
58	Сірководень	10	0,008	–	2
59	Сірковуглець	1	0,3	0,005	2
60	Скипидар	300	2	1	4
61	Спирт етиловий	1000	5	5	4
62	Вуглецю оксид	20	5	3	4
63	Фенол	0,3	0,01	0,003	2
64	Хром шестивалентний	1	0,0015	0,0015	2
65	Циклогексан	80	1,4	1,4	4
66	Етилацетат	200	0,1	0,1	4
67	Етилбензол	50	0,02	0,02	3

**Додаток 2. Допустимі величини показників якості
стічних вод і води водойм**

Но- мер п/п	Найменування речовини	ГДК забруднень у стоках, що над- ходять на споруди біологічної очистки (г/м ³)	ГДК шкідливих речовин у воді		
			господарсь- ко-питного водопоста- чання (г/м ³)	клас небез- пеки	рибогоспо- дарського призначення (г/м ³)
1	2	3	4	5	6
1	Азот амонійний	30	2,0	3	0,5
2	Акрилова кислота	—	0,5	—	0,0025
3	Акрilonітрил	150	—	—	0,01
4	Алкіларилсульфонат	20	0,5	3	—
5	Алкілбензолсульфонати	20	0,5	4	—
6	Аміни C ₇ –C ₉	1	0,1	3	—
7	Аміни C ₁₀ –C ₁₅	1	0,06	4	—
8	Аміни C ₁₆ –C ₂₀	1	0,03	4	—
9	Алюміній	5	0,5	2	0,04
10	Ацетальдегід	20	0,2	4	0,25
11	Ацетон	40	2,2	3	0,05
12	Барій	10	0,1	2	2,0
13	Бензин	100	0,1	3	—
14	Бензойна кислота	15	0,6	4	—
15	Бензол	100	0,5	2	0,5
16	Бензапірен	20	0,000005	1	—
17	Бутилацетат	1	0,1	1	0,3
18	Бутилакрилат	—	0,01	4	0,0005
19	Бутиловий спирт (норм.)	10	0,1	2	0,03
20	Вінілацетат	100	0,2	2	0,01
21	Вирівнювач А	20	2,0	4	—
22	Гідразингідрат	0,1	0,01	2	0,00025
23	Гідрохінон	15	0,2	4	0,001
24	Гліказин	30	—	—	0,1
25	Гліцерин	90	0,5	4	1,0
26	Дибутилфталат	0,2	0,2	3	0,001
27	Диметилфенілкарбінол	0,1	0,05	2	—
28	Дибутилацетамід	15	2,0	3	1,2
29	Діетаноламід	100	1	2	-
30	Діетаноламін	1	0,8	4	0,01
31	Діетиламін солянокислий	10	0,25	4	0,01
32	Дітиленгліколь	—	1,0	3	0,05
33	Залізо (загальне)	2,5	0,3	3	0,05

Продовження додатка 2

1	2	3	4	5	6
34	Жири рослинні, тваринні	50	За БСК		
35	Закріплювач ДЦМ	5	–	–	0,5
36	Закріплювач У-2	20	–	–	–
37	Ізобутиловий спирт	100	0,1	2	2,4
38	Кадмій	0,01	0,001	2	0,005
39	Капролактам	25	1,0	4	0,01
40	Карбоксиметилцелюлоза	За БСК	5,0	3	12,0
41	Кобальт	1	0,1	2	0,005
42	Ксилол	1	0,05	3	0,05
43	Барвники сірчисті	25	0,01	4	–
44	Барвники синтетичні	25	0,02–0,2	4	0,25
45	Крезолі	100	0,004	2	–
46	Кротоновий альдегід	6	0,30	3	–
47	Латекс ЛМФ	10	6,0	4	0,1
48	Лудигол	100	За БСК	4	–
49	Малеїнова кислота	60	1,0	4	–
50	Марганець	30	0,1	3	0,01
51	Масляна кислота	500	0,7	4	–
52	Мідь	0,5	0,1	3	0,005
53	Метазин	10	0,3	3	1,0
54	Метанол	30	3,0	2	0,1
55	Метилметакрилат	500	0,01	2	–
56	Метилстирол	1,0	0,1	3	–
57	Метилетилкетон	50	1,0	3	–
58	Моноетаноламін	5,0	0,5	2	0,01
59	Сечовина	За БСК	1,0	4	80,0
60	Арсен	0,1	0,05	2	0,05
61	Молібден	–	0,26	2	–
62	Нафта і нафтопродукти	10	0,3	2	0,05
63	Нікель	0,5	0,1	3	0,01
64	Нітрати (за NO ₃)	45,0	45,0	3	40,0
65	Нітрити	3,3	3,3	2	0,08
66	Олово	10	–	–	1,25
67	Поліакриламід	40	2,0	2	0,41
68	Полівініловий спирт	20	0,1	4	–
69	Полінівінілова емульсія	10	–	–	0,3
70	Пропіловий спирт	12	0,25	4	–
71	Резорцин	12	0,1	4	0,004
72	Ртуть	0,005	0,0005	1	0,0001
73	Свинець	0,1	0,03	2	0,1

Продовження додатка 2

1	2	3	4	5	6
74	Селен	10	0,01	2	0,0016
75	Сірководень	1,0	0	3	–
76	Сірковуглець	1,0	1,0	4	1,0
77	СПАР аніонні	20	0,5	4	–
78	СПАР неіоногенні	25	0,5	4	–
79	Стирол	10	0,1	3	0,1
80	Стронцій	26	7,0	2	10,0
81	Сульфід	1,0	0	3	–
82	Тіосечовина	10	0,03	2	1,0
83	Титан	0,1	0,1	3	–
84	Тулуол	15	0,5	4	0,5
85	Трилон Б	20	4,0	2	0,5
86	Трикрезолфосфат	40	0,005	2	–
87	Триетаноламін	5,0	1,0	4	0,01
88	Оцтова кислота	45	1,0	4	0,01
89	Оцтово-етиловий ефір	13	0,2	4	0,25
90	Фенол	10	0,001	4	0,001
91	Формальдегід	100	0,05	2	0,01
92	Фосфати	10,0	3,5	4	–
93	Фталева кислота	0,5	0,5	3	3,0
94	Хром (тривалентний)	2,5	0,5	3	–
95	Хром (шестивалентний)	0,1	0,05	3	0,001
96	Ціаніди	1,5	0,1	2	0,05
97	Цинк	1,0	1,0	3	0,01
98	Етанол	14,0	–	–	0,01
99	Етиленгліколь	1000	1,0	3	0,25
100	Етилхлоргідрин	5,0	0,0001	1	–
	Речовини, які не піддаються біологічному розкладу				
101	Анізол	–	0,05	3	–
102	Ацетофенон	–	0,1	3	–
103	Гексаген	–	0,1	2	–
104	Гексахлоран	–	0,02	4	–
105	Гексаметилендіамін	–	0,01	2	–
106	Дихлорнафтохінон	–	0,1	3	–
107	Диметилдихлорвініл-фосфат	–	1,0	3	–
108	ДДТ (технічний)	–	0,1	2	–
109	Діетиланілін	–	0,15	3	–
110	Діетилртуть	–	0,0001	1	–
111	Дихлорбензол	–	0,002	3	0,01

Продовження додатка 2

1	2	3	4	5	6
112	Дихлоргідрін	–	1,0	4	–
113	Дихлоретан	–	0,02	2	0,1
114	Діетиловий ефір	–	0,3	4	0,008
115	Ізопропіламін	–	2,0	3	–
116	Ізопрен	–	0,005	4	0,01
117	Карбофос	–	0,05	4	0
118	б-меркапто-діетиламін	–	0,1	4	–
119	Метафос	–	0,5	4	0
120	Метилнітрофос	–	0,25	3	0
121	Натрій	200,0	200,0	2	–
122	Нітробензол	–	0,2	3	0,01
123	Нітрохлоробензол	–	0,05	3	–
124	Петролатум	–	0,1	3	–
125	Пікринова кислота	–	0,5	3	0,01
126	Пірогалол	–	0,1	3	–
127	Поліхлорпінен	–	0,12	2	–
128	Поліетиленімін	–	0,1	2	0,001
129	Пропілбензол	–	0,2	3	–
130	Сульфати	500,0	500,0	4	100,0
131	Тетрахлорбензол	–	0,01	2	–
132	Тетраетилсвинець	–	0	1	–
133	Трифторхлорпропан	–	0,1	2	–
134	Триетиламін	–	2,0	2	–
135	Тетрахлоргептан	–	0,0025	4	–
136	Тетрахлорнонан	–	0,003	4	–
137	Тетрахлорпентан	–	0,005	4	–
138	Тетрахлорпропан	–	0,01	4	–
139	Тетрахлорундекан	–	0,007	4	–
140	Тетрахлоретан	–	0,2	4	–
141	Тіофен	–	2,0	3	–
142	Тіофос	–	0,003	4	–
143	Трибутилфосфат	–	0,01	4	–
144	Трихлорбензол	–	0,03	3	0,001
145	Фенілендіамін (n)	–	0,1	3	–
146	Фосфамід	–	0,03	4	–
147	Фурфурол	–	1,0	4	–
148	Хлориди	350,0	350,0	4	300,0
149	Хлорбензол	–	0,02	3	0,001
150	Хлоропрен	–	0,01	2	–
151	Циклогексан	–	0,1	2	0,01

Навчальне видання

СМІРНОВА Ольга Леонідівна
ЛЕЩЕНКО Сергій Анатолійович

**РЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧІ
ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВИРОБНИЦТВА**

Навчальний посібник

з курсу «Ресурсозберігаючі електрохімічні виробництва»
для студентів спеціальності «Хімічні технології та інженерія»

Роботу до видання рекомендувала проф. *Самойленко Н.М.*
В авторській редакції

План 2018 р., поз. 88

Підп. до друку 24.01.19. Формат 60x84 1/16. Папір офсетний.
Друк цифровий. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 7,0. Наклад 100 прим.
Зам. № 24-01. Ціна договірна.

**Видавництво та друк
ФОП Іванченко І.С.**

пр. Тракторобудівників, 89-а/62, м. Харків, 61135
тел.: +38 (050/093) 40-243-50.

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до державного реєстру видавців,
виготівників та розповсюджувачів видавничої продукції ДК № 4388 від 15.08.2012 р.

www.monograf.com.ua